

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.


Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CM 2495L

(19)  Europäisches Patentamt
 European Patent Office
 Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 048 355**
 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 81106753.7

(51) Int. Cl.³: **C 09 B 62/09**
C 09 B 62/513, C 09 B 62/533
D 06 P 3/66, D 06 P 3/10

(22) Anmeldetag: 29.08.81

(30) Priorität: 06.09.80 DE 3033611

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 31.03.82 Patentblatt 82/13

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
 Postfach 80 03 20
 D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72) Erfinder: Meininger, Fritz, Dr.
 Loreleistrasse 7
 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

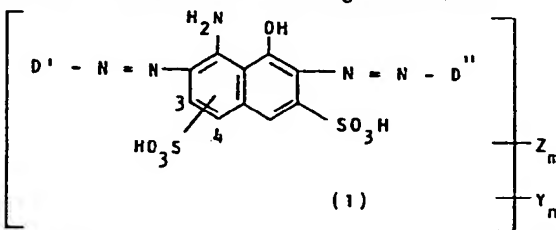
(72) Erfinder: Hoyer, Ernst, Dr.
 Eptingweg 3
 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Otten, Joachim, Dr.
 verstorben(DE)

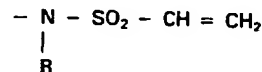
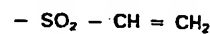
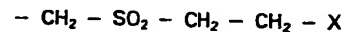
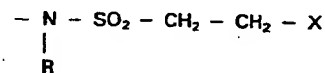
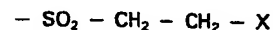
(72) Erfinder: Fass, Rudolf
 Memelstrasse 28
 D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

(54) Wasserlösliche Disazoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe.

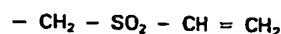
(57) Wasserlösliche Disazoverbindungen der Formel



und deren Salze. In Formel 1 bedeuten: D' ist der Phenylrest oder der Naphthylrest, die beide durch einen Rest Y oder einen Rest Z substituiert sind und zusätzlich durch Sulfo, Chlor, Brom, niederes Alkyl und niederes Alkoxy substituiert sein können, D'' ist der Phenylrest oder der Naphthylrest, die beide durch den Rest Y oder den Rest Z substituiert sind und zusätzlich durch Sulfo, Chlor, Brom, niederes Alkyl und niederes Alkoxy substituiert sein können, wobei die beiden Formelglieder D' und D'' zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, Z steht für eine faserreaktive Gruppe der Formel



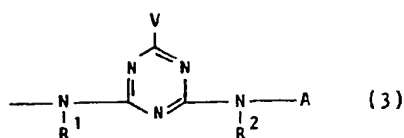
oder



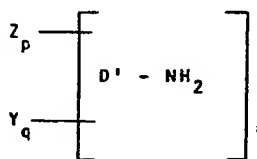
in welchen R eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet und X ein Chloratom, die Acetyloxygruppe, die Thiosulfato-, Phosphato- oder Sulfatogruppe ist, Y stellt einen faserreaktiven Rest der allgemeinen Formel (3)

EP 0 048 355 A1

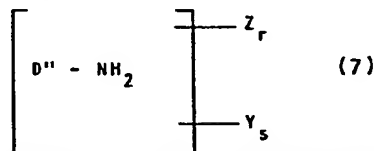
./...



dar, worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden voneinander sind und jedes ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, V ein Chlor- oder Bromatom ist und A für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen steht, die substituiert sein kann, oder ein Rest der Formel -B-Z ist, in welcher B den Phenyl- oder Naphthylrest bedeutet, die beide durch Sulfo, Chlor, Methyl, Äthyl, Methoxy und Äthoxy substituiert sein können und Z die obengenannte Bedeutung besitzt, m steht für die Zahl Null oder 1 und n für die Zahl 1 oder 2, wobei $(m + n)$ gleich 2 ist; die Verbindungen der Formel (1) enthalten zwingend mindestens 2 der im Molekül möglichen oben erwähnten faserreaktiven Reste. Die neuen Disazoverbindungen werden hergestellt, indem man in äquimolaren Mengen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure oder -4,6-disulfonsäure mit einer Diazoniumverbindung eines Amins der allgemeinen Formel



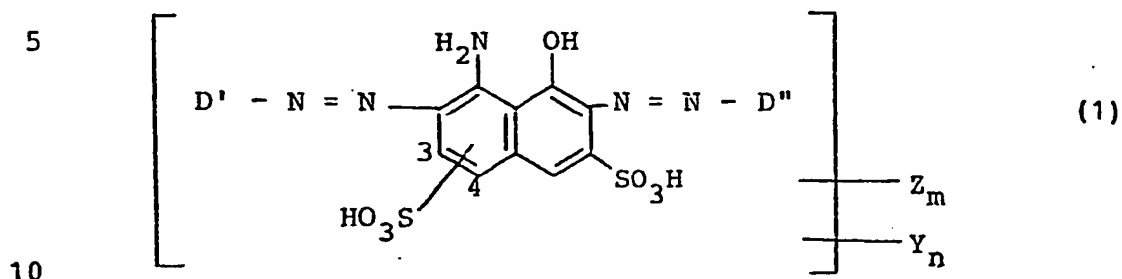
in welcher D' , Z und Y die obengenannte Bedeutung besitzen und p und q jedes für die Zahl Null oder 1 steht, sauer kuppelt und die gebildete Monoazoverbindung nachfolgend mit einer Diazoniumverbindung eines Amins der allgemeinen Formel (7)



in welcher D'' , Z und Y die obengenannten Bedeutungen haben und r und s jedes für die Zahl Null oder 1 steht, umsetzt. Die neuen Disazoverbindungen zeigen sehr gute Farbstoffeigenschaften; sie besitzen insbesondere gute faserreaktive Eigenschaften und liefern demgemäß nach den in der Technik üblichen Applikations- und Fixiermethoden für faserreaktive Farbstoffe auf hydroxy- und carbonamidgruppenhaltigen Materialien, insbesondere Fasermaterialien, wie Wolle und Baumwolle, farbstarke und echte Färbungen und Drucke.

Wasserlösliche Disazoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe

Mit der vorliegenden Erfindung wurden neue wasserlösliche Disazoverbindungen gefunden, die, in Form der freien Säure geschrieben, die allgemeine Formel (1)



besitzen. Diese neuen Verbindungen können in Form der freien Säure und in Form ihrer Salze vorliegen. Bevorzugt sind sie in Form der Salze, insbesondere der Alkali- und Erdalkali-
15 metallsalze, insbesondere bevorzugt als Natrium-, Kalium- und auch Calciumsalze. Sie finden bevorzugt in Form der Alkalimetallsalze Verwendung zum Färben von vorzugsweise Fasermaterialien.

20 Die Formelreste der obigen Formel (1) haben die folgende Bedeutung:

D' ist der Phenylrest oder der Naphthylrest, die durch eine Gruppe des nachstehend definierten Formelrestes Y oder Formelrestes Z substituiert sind und zusätzlich
25 durch einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Sulfo, Chlor, Brom, niederes Alkyl, wie Äthyl und insbesondere Methyl, und niederes Alkoxy, wie Äthoxy und insbesondere Methoxy, substituiert sein können;

D'' ist der Phenylrest oder der Naphthylrest, die durch eine Gruppe des nachstehend definierten Formelrestes Y oder Formelrestes Z substituiert sind und ^{und} zusätzlich durch

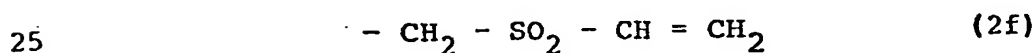
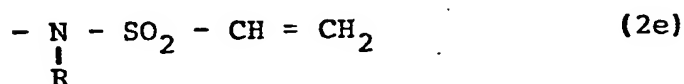
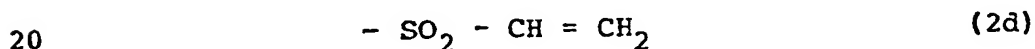
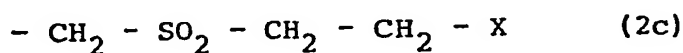
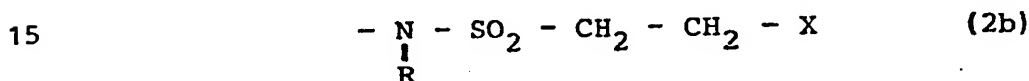
30

einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Sulfo, Chlor, Brom, niederes Alkyl, wie Äthyl und insbesondere Methyl, und niederes Alkoxy, wie Äthoxy und insbesondere Methoxy, substituiert sein können;

5 D' und D'' können zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen;

die eine Sulfogruppe im Disulfo-1-amino-8-hydroxynaphthylen-Rest steht in 3- oder 4-Stellung dieses Naphthalinrestes;

10 Z ist eine Gruppe der Formel (2a), (2b), (2c), (2d), (2e) oder (2f)



in welchen R eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise die Methylgruppe, darstellt und

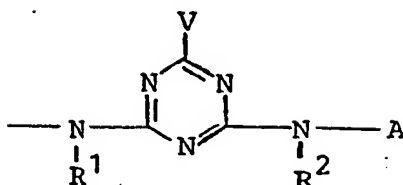
X ein Chloratom oder die Acetyloxygruppe oder die Thiosulfatogruppe der Formel $-\text{S}-\text{SO}_3\text{H}$ (in Form der freien Säure geschrieben) oder die Phosphatogruppe der Formel $-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$ (in Form der freien Säure geschrieben) oder vorzugsweise die Sulfatogruppe der Formel $-\text{OSO}_3\text{H}$ (in Form der freien Säure geschrieben) bedeutet;

30

35

Y ist ein Rest der Formel (3)

5



in welcher bedeuten:

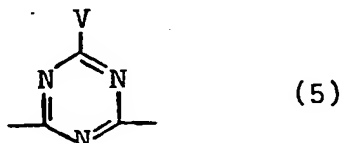
- 10 R^1 ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen;
- R^2 ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wobei
- R^1 und R^2 zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können;
- 15 V ist das Chlor- oder Bromatom;
- A ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen, die substituiert sein kann, beispielsweise durch einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Methoxy, Äthoxy, Hydroxy, Acetyloxy, Phosphato, Sulfato, Sulfo, Carboxy, Phenyl und Sulfo-
- 20 phenyl, oder ist der Phenylrest, der durch Substituenten aus der Gruppe Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor, Brom, Carboxy, Sulfo, Carbamoyl und Sulfamoyl substituiert sein kann, oder ist ein Rest der Formel (4)
- 25

- B - Z (4)

in welcher bedeuten:

- 30 B ist der Phenylen- oder Naphthylenrest, die durch ein oder zwei Substituenten substituiert sein können, die ^{aus} der Menge aus einer Sulfogruppe, einem Chloratom, einem oder zwei Methyl- oder Äthylgruppen und einer oder zwei Methoxy- oder Äthoxygruppen ausgewählt sind, und
- 35 Z besitzt die vorstehend genannte Bedeutung;

m ist die Zahl Null oder 1 und
n ist die Zahl 1 oder 2, wobei
die Summe von (m + n) gleich 2 ist und
die Verbindung der Formel (1) mindestens zwei der im Molekül
5 möglichen Reste entsprechend den oben definierten Formeln
(2a) bis (2f) und der nachstehenden Formel (5)

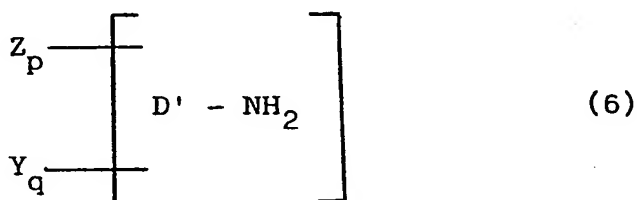


10

mit V der obengenannten Bedeutung zwingend enthält.

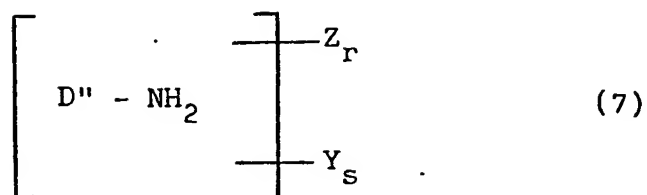
Die Angabe "niedere" bedeutet hierwie im folgenden, daß in
dem so bezeichneten Rest (bzw. Verbindung) der aliphatische
15 Rest bevorzugt ein solcher von 1 bis 4 C-Atomen ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren
zur Herstellung der neuen Disazoverbindungen der allgemeinen
Formel (1), das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in äqui-
20 molaren Mengen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure oder
1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure im mittelstark bis stark
sauren Bereich, vorzugsweise bei einem pH-Wert zwischen 0,5
und 4,5 und bei einer Temperatur zwischen 0 und 25°C, mit
einer Diazoniumverbindung eines Amins der allgemeinen For-
25 mel (6)



30

in welcher D', Z und Y die obengenannten Bedeutungen haben
und p und q jedes für die Zahl Null oder 1 steht, und nach-
folgend im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich,
vorzugsweise bei einem pH zwischen 4,5 und 8,0 und bei einer
35 Temperatur zwischen 0 und 30°C, mit einer Diazoniumverbin-
dung eines Amins der allgemeinen Formel (7)



- 5 in welcher D'', Z und Y die obengenannte Bedeutung besitzen und r und s jedes für die Zahl Null oder 1 steht, umgesetzt und hierbei die erste Diazoniumverbindung in o-Stellung zur Aminogruppe des Aminonaphthols zur Monoazoverbindung kup-
- 10 pelt und die zweite Diazoniumverbindung in o-Stellung zur Hydroxygruppe der gebildeten Monoazoverbindung einführt, wobei man die Amine der allgemeinen Formeln (6) und (7) so auswählt, daß die Summe von (p + q) gleich 1, die Summe von (r + s) gleich 1, die Summe von (p + r) gleich Null oder 1
- 15 und die Summe von (q + s) gleich 1 oder 2 ist. - In den Diazokomponenten der allgemeinen Formeln (6) und (7) können die Formelreste D', D'', Z und Y zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen und in ein und derselben Aminoverbindung die Formelreste R¹ und R² jeweils
- 20 gleiche oder verschiedene Bedeutungen zueinander haben. Weiterhin kann der eventuell in Y vorhandene Rest Z von dem eventuell vorhandenen, an D' oder D'' direkt gebundenen Rest Z verschieden sein. Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Disazoverbindungen in die Reaktion eingesetzten beiden
- 25 Amine können somit entweder die gleiche oder eine voneinander verschiedene Konstitution haben.

- Aromatische Amine der allgemeinen Formel (6) und der allgemeinen Formel (7), in welchen q gleich Null bzw. s gleich
- 30 Null ist, sind beispielsweise in den deutschen Patentschriften 1 278 041, 1 276 842, 1 150 163, 1 126 542, 1 153 029 und in den deutschen Offenlegungsschriften 21 54 943, 21 00 080, 20 34 591, 19 43 904 und in der deutschen Auslegeschrift 1 204 666 beschrieben.
- 35 Aromatische Amine der allgemeinen Formel (6) und der allgemeinen Formel (7), in welchen p gleich Null bzw. r gleich Null ist, lassen sich beispielsweise analog der in der deutschen Patentschrift 485 185 beschriebenen Verfahrensweise durch Umsetzung einer entsprechenden Aminover-

bindung mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid und anschließender zweiter Kondensationsreaktion mit einer Diaminobenzol- oder Diaminonaphthalin-Verbindung der Formel
 $R^1 - NH - D' - NH_2$ oder $R^1 - NH - D'' - NH_2$ herstellen.

5

Die Diazotierung der Amine der allgemeinen Formeln (6) und (7) erfolgt in bekannter und üblicher, dem Fachmann geläufiger Weise, beispielsweise mittels salpetriger Säure (Alkalinitrit und eine starke Säure), Nitrosylschwefelsäure oder einem niederen Alkylnitrit.

10

Die Kupplungsreaktion des diazotierten Amins der allgemeinen Formel (6) mit der 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure wird zuerst in saurem Medium,

15

wie bei einem pH-Wert zwischen 0 und 3, analog bekannten Verfahrensweisen durchgeführt, so daß diese Diazoniumverbindung in die 2-Stellung des Naphthalinrestes kuppelt; anschließend wird die Kupplung mit der zweiten Diazokomponente in schwach saurem bis schwach alkalischem Medium,

20

wie bei einem pH-Wert zwischen 3,5 und 8, durchgeführt, wobei die Kupplung in 7-Stellung des Naphthalinrestes der gebildeten Monoazoverbindung erfolgt. Solche Verfahrensweisen sind beispielsweise aus den deutschen Patentschriften 960 534 und 1 644 198 bekannt.

25

Aromatische Amine der allgemeinen Formel (6), in welcher q gleich Null ist, bzw. der allgemeinen Formel (7), in welcher s gleich Null ist, sind beispielsweise: Anilin-3- β -sulfatoäthylsulfon, Anilin-4- β -sulfatoäthylsulfon,

30

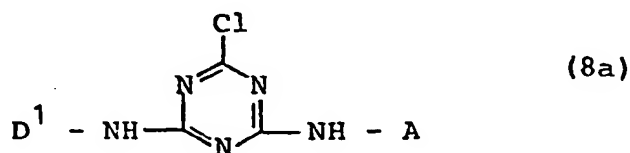
2-Amino-toluol-4- β -sulfatoäthylsulfon, 2-Amino-anisol-4- β -sulfatoäthylsulfon, 2-Amino-anisol-5- β -sulfatoäthylsulfon,

- 2,5-Dimethoxy-anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon, 2,4-Dimethoxy-anilin-5-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Methoxy-5-methyl-anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon, 4-Amino-anisol-3-β-sulfatoäthylsulfon, 4-Amino-toluol-3-β-sulfatoäthylsulfon, 4-β-Sulfato-äthylsulfonyl-anilin-2-sulfonsäure, 5-β-Sulfatoäthylsulfonyl-anilin-2-sulfonsäure, 2-Amino-toluol-5-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Chlor-anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Chlor-anilin-5-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Brom-anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon, 2,6-Dichlor-anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon, 2,6-Dimethyl-anilin-3-β-sulfatoäthylsulfon, 2,6-Dimethyl-anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Naphthylamin-5-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Naphthylamin-6-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Naphthylamin-8-β-sulfatoäthylsulfon, 8-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 6-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-naphthalin-1-sulfonsäure, N-Methyl-N-β-sulfatoäthylsulfonyl-p-phenylendiamin, N-Methyl-N-β-sulfatoäthylsulfonyl-m-phenylendiamin, (4-Aminobenzyl)-(β-sulfatoäthyl)-sulfon, (3-Aminobenzyl)-(β-sulfatoäthyl)-sulfon
- 20 sowie deren entsprechende β-Chloräthyl-, β-Acetoxy-äthyl-, β-Phosphatoäthyl-, β-Thiosulfatoäthyl- und Vinylsulfonyl-Derivate.

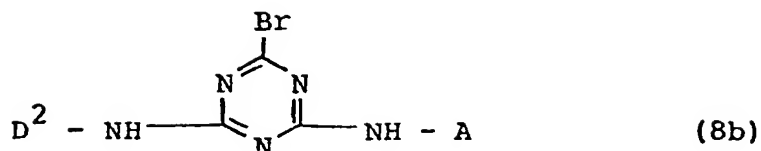
25

Aromatische Amine der allgemeinen Formel (6), in welcher p gleich Null ist, bzw. der allgemeinen Formel (7), in welcher r gleich Null ist, sind beispielsweise Verbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln (8a), (8b) und (8c)

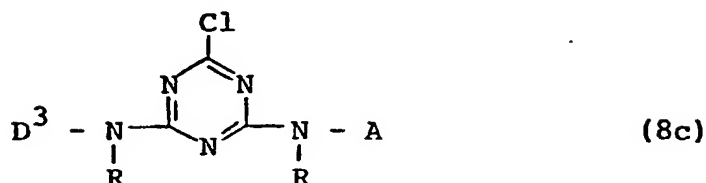
30



- 8 -



5



10

worin D^1 bspw. den 3-Amino-4-sulfo-phenyl-, den 4-Amino-3-sulfo-phenyl-, den 4-Amino-2,5-disulfo-phenyl-, den 3-Amino-4,6-disulfo-phenyl-, den 4-Amino-phenyl-, den 3-Amino-2-methyl-5-sulfo-phenyl-, den 3-Amino-4-chlor-phenyl-, den 4-Amino-3,5-disulfo-phenyl-, den 3-Amino-4-methyl-phenyl-, den 3-Amino-4-methoxy-phenyl-, den 6-Amino-4,8-disulfo-naphth-2-yl-, den 5-Amino-3,7-disulfo-naphth-1-yl- oder den 3-Amino-phenyl-Rest bedeutet, D^2 bspw. der 3-Amino-4-sulfo-phenyl- oder den 4-Amino-3-sulfo-phenyl-Rest und D^3 bspw. 3-Amino-4-sulfo-phenyl-, der 4-Amino-3-sulfo-phenyl- oder der 4-Amino-phenyl-Rest ist und das eine R ein Wasserstoffatom und das andere R eine Methylgruppe darstellt sowie A jeweils beispielsweise ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, eine β -Hydroxyäthyl-, β -Sulfatoäthyl-, β -Methoxyäthyl-, β -Sulfoäthyl-, Carboxymethyl-, β -Carboxyäthyl-, Benzyl-, β -Phenäthyl-, Phenyl-, 4-Sulfophenyl-, 3-Sulfophenyl-, 3-Carboxyphenyl-, 4-Carboxyphenyl-, 2,5-Disulfophenyl- oder einen 3-Hydroxy-4-carboxyphenyl-Rest bedeutet oder der Formelrest A jeweils einen Rest der allgemeinen Formel (4a)

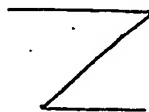
25

30



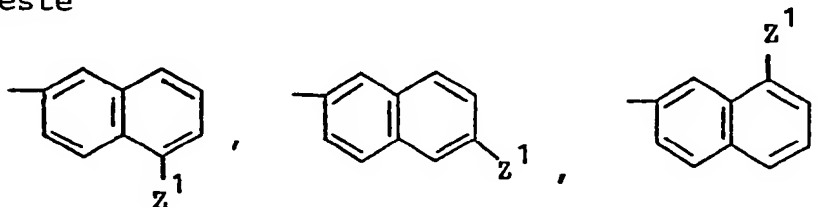
35 darstellt, in welcher B beispielsweise den 1,4-Phylen-, 1,3-Phylen-, 4-Methyl-1,3-phenylen-, 4-Methoxy-1,3-phenylen-, 3-Methoxy-1,4-phenylen-, 2,5-Dimethoxy-1,4-

phenylen-, 4,6-Dimethoxy-1,3-phenylen-, 2-Methyl-5-methoxy-
1,4-phenylen-, 3-Chlor-1,4-phenylen-, 6-Methoxy-1,3-pheny-
len-, 6-Methyl-1,3-phenylen-, 4-Sulfo-1,3-phenylen-,
4-Methyl-1,3-phenylen-, 4-Chlor-1,3-phenylen-, 3-Brom-1,4-
5 phenylen- oder den 2,4-Dimethyl-1,3-phenylen-Rest mit
jeweils der nachstehend definierten Gruppe Z^1 in 1-Stellung
der Phenylenreste gebunden darstellt

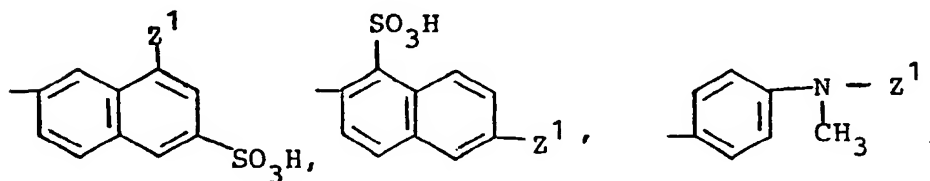


und Z^1 für

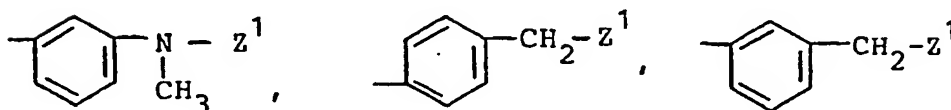
- 10 die β -Chloräthylsulfonyl-, β -Acetoxy-äthylsulfonyl-,
 β -Thiosulfatoäthylsulfonyl-, β -Phosphatoäthylsulfonyl- oder
die Vinylsulfonyl-Gruppe oder bevorzugt für die β -Sulfato-
äthylsulfonyl-Gruppe steht, oder in welchen der Formelrest
A jeweils einen der nachstehend formelmäßig angegebenen
15 Reste



20



25



30

bedeutet, in welchen Z^1 eine der obengenannten Bedeutungen
besitzt.

Die Abscheidung bzw. Isolierung der erfindungsgemäß herge-
35 stellten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) erfolgt

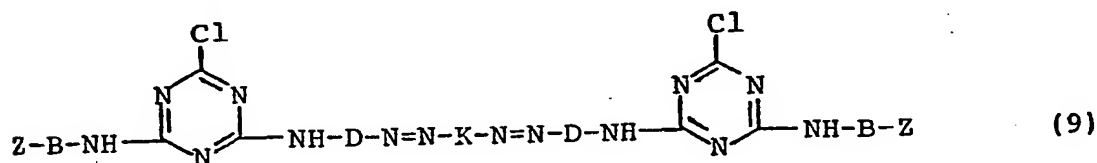
nach allgemein bekannten Methoden entweder durch Ausfällen aus dem Reaktionsmedium mittels Elektrolyten, wie beispielsweise Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, oder aber durch Eindampfen der Reaktionslösung, beispielsweise durch Sprüh-

5 trocknung. In manchen Fällen kann es auch wünschenswert sein, die Farbstofflösung, gegebenenfalls nach Zusatz von Puffersubstanzen und gegebenenfalls nach eventuellem Konzentrieren, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zuzuführen.

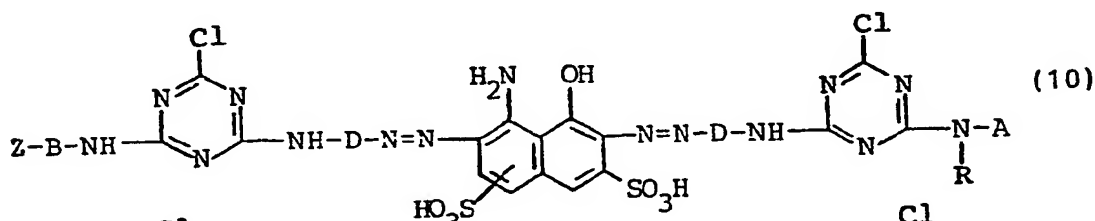
10

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen sind solche bevorzugt, die den allgemeinen Formeln (9), (10), (11), (12), (13) und (14) entsprechen:

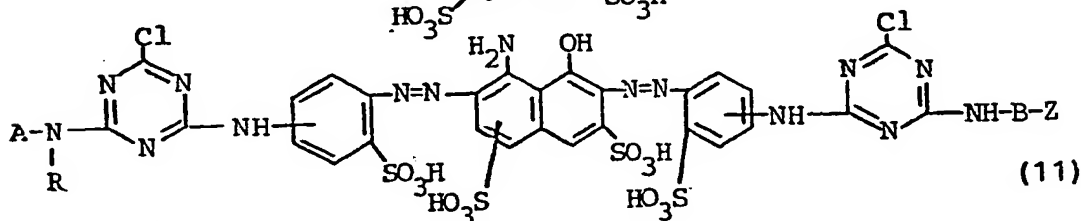
15



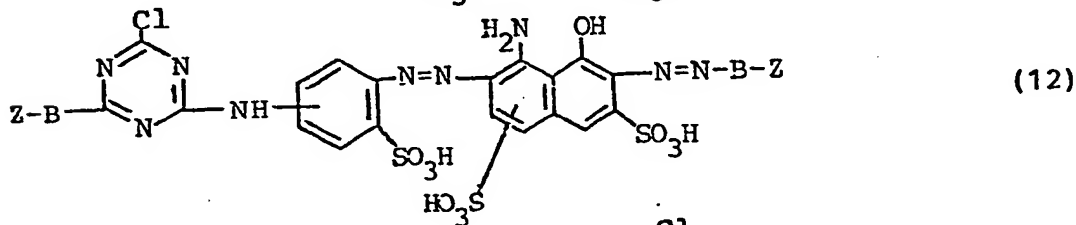
20



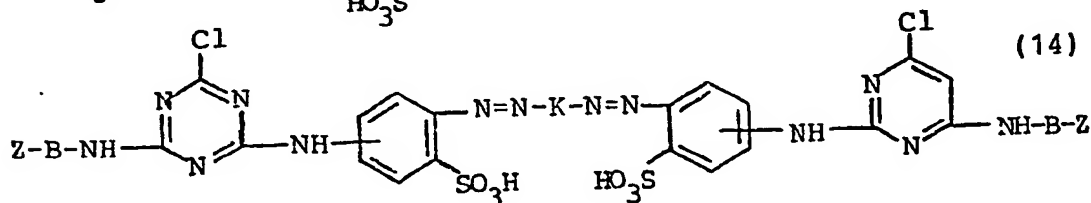
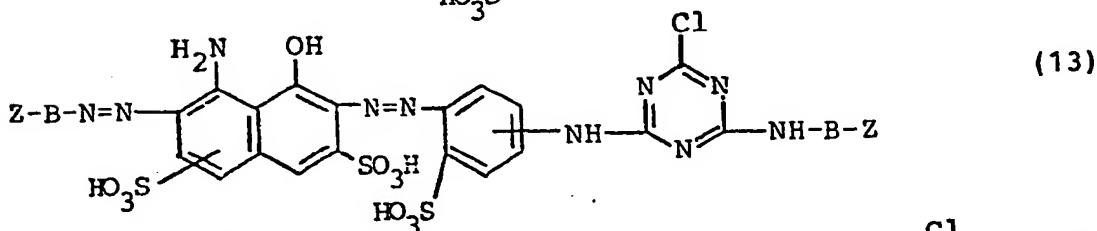
25



30



35



In diesen Formeln bedeuten:

- Z hat die obengenannte Bedeutung, ist jedoch bevorzugt die β -Sulfatoäthylsulfonyl- oder Vinylsulfonylgruppe;
- B ist der Phenylenrest, der durch eine Sulfogruppe oder durch eine Methylgruppe oder Methoxygruppe oder ein Chloratom oder zwei Methoxygruppen oder eine Methoxy- und eine Methylgruppe substituiert sein kann, wobei die beiden Formelreste B gleich oder verschieden voneinander sein können;
- 10 D ist der Phenylenrest, der durch eine oder zwei Sulfo-
gruppen oder eine Methoxygruppe, eine Methylgruppe oder ein Chloratom oder durch zwei Methoxygruppen oder durch eine Methoxy- und eine Methylgruppe substituiert sein kann, wobei die beiden Formelreste D gleich oder verschieden voneinander sein können;
- 15 A ist eine Methyl- oder Äthylgruppe, eine β -Hydroxyäthyl-, β -Sulfoäthyl-, Carboxyäthyl-, β -Sulfatoäthyl- oder Sulfophenylgruppe;
- R ist ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Äthylgruppe;
- 20 K steht für den bivalenten Rest der als Kupplungskomponente dienenden, doppel-ankuppelbaren 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure;
- die beiden freistehenden Aminobrücken in Formel (11) stehen in meta- oder para-Stellung zu den Azogruppen gebunden.
- 25 Die erfindungsgemäßen Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1) besitzen wertvolle Farbstoffeigenschaften, die gleichzeitig in Folge ihrer Chlor- oder Bromtriazinylen-Komponente und des Restes Z faserreaktive Eigenschaften auf-
- 30 weisen. Die neuen Verbindungen werden bevorzugt zum Färben (im allgemeinen Sinne) von hydroxy-, amino- oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder, oder in der Masse, wie Polyamid und Polyurethan, insbesondere von solchen
- 35 Materialien in Faserform, verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (1) zum Färben (einschließlich Massefärbung und Druckfärbung) dieser Materialien bzw. Verfahren zum Färben solcher Materialien
5 in an und für sich üblicher Verfahrensweise, bei welcher eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) als Farbmittel eingesetzt wird. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern.

10 Hydroxygruppenhaltige Materialien sind natürliche oder synthetische hydroxygruppenhaltige Materialien, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte oder Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien
15 sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern, regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise
20 synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form der Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

25 Die erfindungsgemäßen Farbstoffe lassen sich auf den genannten Substraten nach den für Reaktivfarbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren. So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren aus langer Flotte[†] unter Verwendung der verschiedensten Alkalizusätze
30 sehr gute Farbausbeuten. [†]zum Beispiel

Nach den Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur, durch Dämpfen oder mit
35 Trockenhitze fixiert werden kann.

Nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, einphasig in Anwesenheit von Natriumbicarbonat oder anderer säurebindender Mittel in der Druckpaste und anschließendem Dämpfen bei 101 - 103°C oder zweiphasig mit neutraler oder
5 schwach saurer Druckpaste gedruckt und dann entweder durch ein heißes elektrolythaltiges alkalisches Bad geführt oder aber mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte überklotzt und dann durch Verweilen, Dämpfen oder Trockenhitze entwickelt, erhält man ebenfalls farbstarke Drucke
10 mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig. Sowohl in der Färberei als auch in der Druckerei sind die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen erhaltenen Fixiergrade außergewöhnlich hoch.

15 Die Echtheiten der auf Cellulosefasern mit Hilfe der erfindungsgemäßen Farbstoffe erhaltenen Färbungen und Drucke sind beachtlich. Dies gilt sowohl für die wichtigsten Fabrikations- als auch für die wichtigsten Gebrauchsecht-
20 heiten. Besonders zu erwähnen sind die Lichtechtheit, die Naßecktheiten, wie Waschechtheiten, Walkechtheiten, Wasserechtheit, Seewasserechtheit, Überfärberecht, Schweißechtheit, sowie Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit.

25 Die Färbungen auf Polyamidfasern werden üblicherweise aus saurem Milieu ausgeführt. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure oder Essigsäure und Ammoniumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Zwecks
30 Erreichung einer brauchbaren Egalität der Färbungen empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierungsmitteln, beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzol- und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure und/oder auf
35 Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearyl-

amin mit Äthylenoxyd. Die Färbungen können sowohl bei Siedetemperatur als auch bei 110 - 120°C ausgeführt werden.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der
5 Erfindung. Die darin genannten Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1

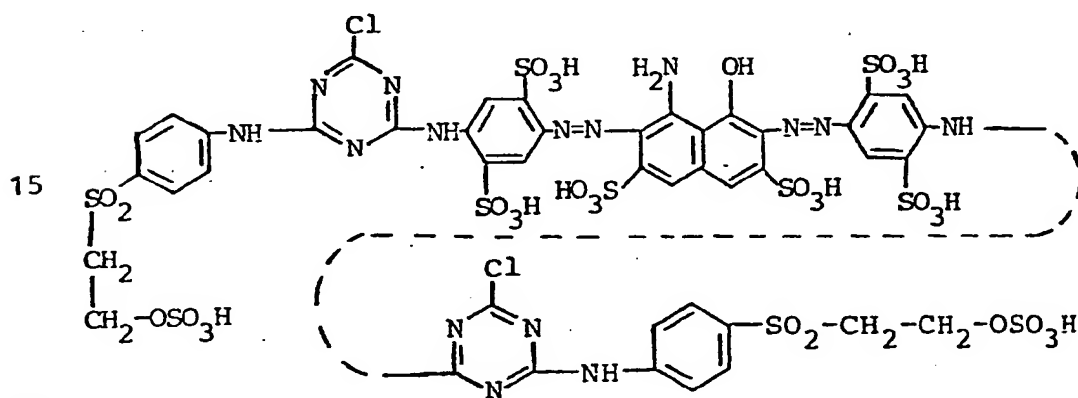
- Eine neutrale Lösung von 28,1 Teilen Anilin-4- β -sulfato-
äthylsulfon in 150 Teilen Wasser wird unter Rühren in eine
Suspension gegossen, die durch Einrühren einer Lösung von
5 19,5 Teilen Cyanurchlorid in 100 Volumenteilen Aceton in
ein Gemisch aus 200 Teilen Wasser und 200 Teilen Eis erhal-
ten wird. Das Reaktionsgemisch wird bei 0 bis 5°C und bei
einem pH-Wert von 3 bis 4 eine Stunde lang gerührt, wobei
zur Einhaltung des pH-Wertes portionsweise 8,4 Teile
10 Natriumbicarbonat zugegeben werden. Anschließend wird zu
der erhaltenen Suspension des primären Kondensationspro-
duktes eine neutrale Lösung von 26,8 Teilen 1,4-Diamino-
benzol-2,5-disulfonsäure in 200 Teilen Wasser gegeben;
dieses Reaktionsgemisch wird bei 25 bis 28°C und bei einem
15 pH-Wert von 6,5 bis 7,2 etwa 18 Stunden lang gerührt, wobei
der pH-Wert durch portionsweise Zugabe von Natriumbicarbo-
nat in dem angegebenen Bereich gehalten wird. Das gebildete
sekundäre Reaktionsprodukt bildet eine klare Lösung. -
In diese Lösung werden 250 Teile Eis und anschließend
20 60 Volumenteile einer 31 %igen wäßrigen Salzsäure gegeben;
die anschließende Diazotierung erfolgt durch Zutropfen von
20 Volumenteilen einer wäßrigen 5n-Natriumnitritlösung bei
einer Temperatur von 0 bis 5°C. Die erhaltene Diazoniumsalz-
lösung wird sodann bei einem pH-Wert von 2,5 bis 3,0 und
25 einer Temperatur von 0 bis 10°C in eine Lösung von 31,9 Teil-
len 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in 1500 Teilen
Wasser eingetropft, wobei der pH durch portionsweise
Zugabe von 63 Teilen kristallisiertem Natriumacetat bei
diesem Wert von 2,5 bis 3,0 gehalten wird. Nach beendeter
30 Kupplung wird die gebildete Monoazoverbindung mittels
Kaliumchlorid ausgefällt und abgesaugt.

- Der feuchte Filterkuchen dieser Monoazoverbindung wird in
500 Teilen Wasser gelöst. Ein weiterer Ansatz des wie oben
35 beschriebenen diazotierten sekundären Kondensationsproduktes
aus Cyanurchlorid und Anilin-4- β -sulfatoäthylsulfon sowie
1,4-Diaminobenzol-2,5-disulfonsäure werden in diese wäßrige
Lösung der Monoazoverbindung eingetropft, wobei die Tempe-

ratur bei 10 bis 18°C und der pH-Wert bei 6,0 bis 6,5 gehalten werden. *) 4 Stunden unter Rühren weitergeführt.

Die Lösung wird anschließend geklärt und die gebildete Disazoverbindung durch Zugabe von Natriumchlorid ausgesalzen, die sodann abgesaugt, bei 40 bis 50°C getrocknet und gemahlen wird. *) Die Kupplungsreaktion wird noch

Es wird ein schwarzes, elektrolythaltiges (vorwiegend Natriumchlorid) Pulver erhalten, das das Alkalimetallsalz, vorwiegend Natriumsalz, der Verbindung der Formel

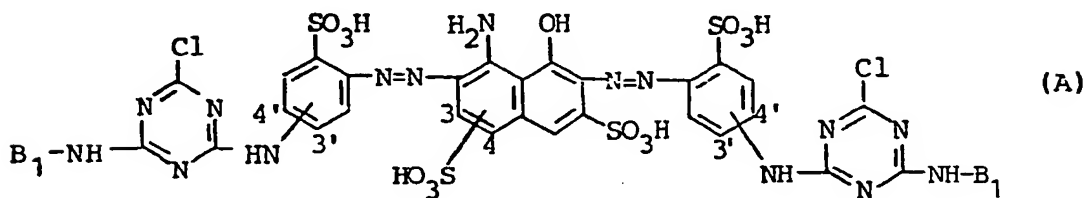




enthält. Diese zeigt sehr gute Farbstoffeigenschaften und färbt nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färb- und Druckmethoden und Fixierverfahren Cellulosefasermaterialien, wie Baumwolle, in grünstichig schwarzen Farbtönen; diese Färbungen und Drucke zeigen sehr gute Gebrauchs- und Fabrikationsechtheiten, wie insbesondere eine sehr gute Wasch-, Schweiß-, Reib-, Wasser-, Säure- und Alkaliechtheit. Bei Druckverfahren auf Cellulosefasern ist die Dampfbeständigkeit und das gute Verhalten beim Auswaschen neben dem hohen Fixiergrad und gleichem Ausfall der nach verschiedenen Verfahren *)

Beispiele 2 bis 42

Verfährt man in einer der erfindungsgemäßen Verfahrensweisen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1), so beispielsweise analog der im Beispiel 1 angegebenen Verfahrensweise, und setzt hierzu als Ausgangsverbindungen in entsprechender *) fixierten Drucke besonders zu erwähnen.

Weise 1,3- oder 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, Cyanurchlorid und ein Anilin- oder Naphthylaminderivat mit einer 8-Sulfatoäthylsulfonylgruppe, welche aus den nachfolgenden Tabellenbeispielen in Verbindung mit der allgemeinen Formel (A) ersichtlich sind, als Kondensationskomponenten sowie 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure als Kuppelungskomponenten ein, so erhält man die in diesen Tabellenbeispielen angegebenen erfindungsgemäßen Disazoverbindungen, die sehr gute Farbstoffeigenschaften besitzen und ebenfalls auf natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien, insbesondere jedoch auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasermaterialien, wie insbesondere Baumwolle, insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Färbe- und Druckmethoden und Fixierweisen, farbstarke Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheitseigenschaften und den in den Tabellenbeispielen angegebenen Farbtönen liefern.

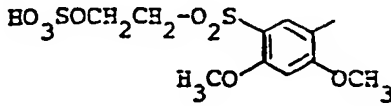
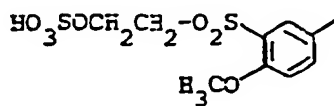
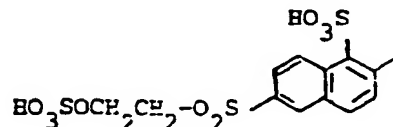
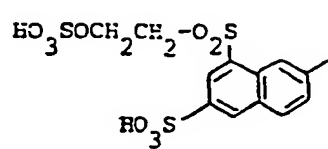


Bsp.	B ₁	Stell. der NH-Gruppe	Stell. der SO ₃ H-Gruppe	Nuance auf Baumwolle
2	HO ₃ SOCH ₂ CH ₂ -O ₂ S- 	4'	3	grünst. Schwarz
3	dito	3'	3	Blauschwarz
4	dito	4'	4	Schwarz
5	dito	3'	4	Marineblau
6	HO ₃ SOCH ₂ CH ₂ -O ₂ S- 	4'	4	Marineblau
7	dito	3'	4	rotst. Marine

0048355

- 18 -

Bsp.	B ₁	Stell. der NH-Gruppe	Stell. der SO ₃ H-Gruppe	Nuance auf Baumwolle
5	8	4'	3	Dunkelgrau
	9 dito	3'	3	Blauschwarz
	10 dito	4'	4	Dunkelblau
0	11 dito	3'	4	rotst. Marine
5	12	4'	3	Dunkelblau
	13 dito	3'	3	Dunkelblau
	14 dito	4'	4	Marineblau
10	15 dito	3'	4	rotst. Marine
	16	4'	3	Dunkelgrau
	17 dito	3'	3	Marineblau
15	18	3'	3	Schwarz
	19 dito	4'	3	Schwarz
	20 dito	3'	4	Schwarz
30	21	4'	3	grünst. Marine
	22 dito	3'	3	rotst. Marine
	23	4'	3	grünst. Schwarz
35	24 dito	3'	3	Blauschwarz
	25 dito	4'	4	grünst. Marine
	26 dito	3'	4	schwarz

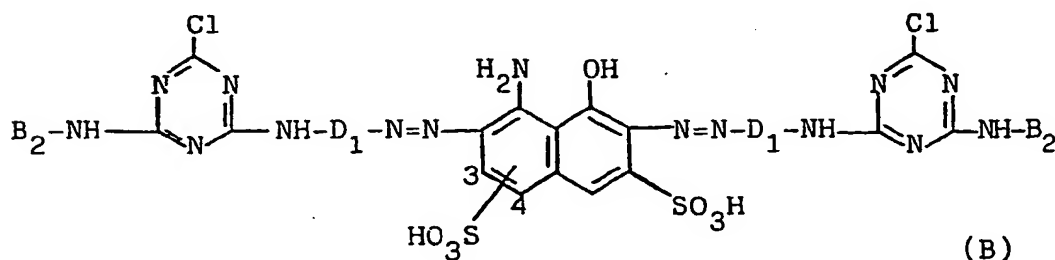
Esp.	B ₁	Stell. der NH-Gruppe	Stell. der SO ₃ H-Gruppe	Nuance auf Baumwolle	
5	27		3'	3	grünst. Schwarz
	28	dito	4'	3	Blauschwarz
10	29	dito	3'	4	Marineblau
	30	dito	4'	4	Marineblau
	31		3'	3	Dunkelblau
15	32	dito	4'	3	Dunkelblau
	33	dito	3'	4	Marineblau
	34	dito	4'	4	Schwarz
20	35		3'	3	Marineblau
25	36	dito	4'	3	Schwarz
	37	dito	3'	4	Dunkelblau
	38	dito	4'	4	Schwarz
30	39		3'	3	Dunkelblau
	40	dito	4'	3	grünst. Schwarz
35	41	dito	3'	4	Marineblau
	42	dito	4'	4	rotst. Marine

Beispiele 43 bis 229

Verfährt man in einer der erfindungsgemäßen Verfahrensweisen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1), so beispielsweise analog der im Beispiel 1 angegebenen Verfahrensweise, und setzt hierzu als Ausgangsverbindungen in entsprechender Weise 1,3- oder 1,4-Diaminobenzol-Derivate oder 1,5- oder 2,6-Diamino-naphthalin-Derivate, Cyanurchlorid und ein Anilin- oder Naphthylaminderivat mit einer β -Sulfatoäthylsulfonylgruppe, welche aus den nachfolgenden Tabellenbeispielen in Verbindung mit der allgemeinen Formel (B) ersichtlich sind, als Kondensationskomponenten sowie 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure als Kupplungskomponenten ein, so erhält man die in diesen Tabellenbeispielen angegebenen erfindungsgemäßen Disazoverbindungen, die sehr gute Farbstoffeigenschaften besitzen und ebenfalls auf natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien, insbesondere jedoch auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasermaterialien, wie insbesondere Baumwolle, insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Färbe- und Druckmethoden und Fixierweisen, farbstarke Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheitseigenschaften und den in den Tabellenbeispielen angegebenen Farbtönen liefern.

25

30



Bsp.	B ₂	D ₁	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf. Baumwolle
5	66 3"- (β-Sulfatoäthyl- sulfonyl)-phenyl	p-Phenylen	3	grünstichig schwarz
	67 dito	m-Phenylen	3	schwarz
	68 dito	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylen	4	marineblau
	69 dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylen	4	marineblau
0	70 dito	4'-Methyl-1',3'- phenylen	4	schwarz
	71 dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylen	4	schwarz
	72 dito	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	4	marineblau
5	73 dito	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	4	marineblau
	74 dito	p-Phenylen	4	grünstichig schwarz
1	75 dito	m-Phenylen	4	schwarz
0	76 dito	2',5'-Disulfo-1',4'- phenylen	4	grünstichig schwarz
	77 2"-Methoxy-5"-methyl- 4"- (β-sulfatoäthyl- sulfonyl)-phenyl	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylen	3	marineblau
	78 dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylen	3	marineblau
5	79 dito	4'-Methyl-1',3'- phenylen	3	schwarz
	80 dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylen	3	schwarz
	81 dito	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	3	marineblau
10	82 dito	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	3	marineblau
	83 dito	p-Phenylen	3	grünstichig schwarz
	84 dito	m-Phenylen	3	schwarz
	85 dito	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylen	4	marineblau
35	86 dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylen	4	marineblau
	87 dito	4'-Methyl-1',3'- phenylen	4	schwarz
40	88 dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylen	4	schwarz

Bsp.	B ₂	D ₁	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
5	89 2"-Methoxy-5"-methyl- 4"-(β-sulfatoäthyl- sulfonyl)-phenyl	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	4	marineblau
	90 dito	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	4	marineblau
	91 dito	p-Phenylen	4	grünstichig schwarz
10	92 dito	m-Phenylen	4	schwarz
	93 dito	2',5'-Disulfo-1',4'- phenylen	4	grünstichig schwarz
15	94 2",5"-Dimethoxy-4"-(β- sulfatoäthylsulfonyl)- phenyl	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylen	3	marineblau
	95 dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylen	3	marineblau
	96 dito	4'-Methyl-1',3'- phenylen	3	schwarz
	97 dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylen	3	schwarz
20	98 dito	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	3	marineblau
	99 dito	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	3	marineblau
	100 dito	p-Phenylen	3	grünstichig schwarz
25	101 dito	m-Phenylen	3	schwarz
	102 dito	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylen	4	marineblau
	103 dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylen	4	marineblau
30	104 dito	4'-Methyl-1',3'- phenylen	4	schwarz
	105 dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylen	4	schwarz
	106 dito	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	4	marineblau
35	107 dito	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	4	marineblau
	108 dito	p-Phenylen	4	grünstichig schwarz
	109 dito	m-Phenylen	4	schwarz
40	110 dito	2',5'-Disulfo-1',4'- phenylen	4	grünstichig schwarz

Bsp.	B ₂	D ₁	Stellg. von IO ₃ S-	Farbton. auf Baumwolle
5	111 4"- N-methyl-N-(8-sulfato- äthylsulfonyl) -phenyl	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylen	3	marineblau
	112 dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylen	3	marineblau
	113 dito	4'-Methyl-1',3'- phenylen	3	schwarz
	114 dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylen	3	schwarz
10	115 dito	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	3	marineblau
	116 dito	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	3	marineblau
	117 dito	p-Phenylen	3	grünstichig schwarz
15	118 dito	m-Phenylen	3	schwarz
	119 dito	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylen	4	marineblau
	120 dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylen	4	marineblau
20	121 dito	4'-Methyl-1',3'- phenylen	4	schwarz
	122 dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylen	4	schwarz
	123 dito	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	4	marineblau
	124 dito	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	4	marineblau
25	125 dito	p-Phenylen	4	grünstichig schwarz
	126 dito	m-Phenylen	4	schwarz
	127 dito	2',5'-Disulfo-1',4'- phenylen	4	grünstichig schwarz
	128 3"- (8-Sulfatoäthyl- sulfonyl-methyl)- phenyl	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylen	3	marineblau
30	129 dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylen	3	marineblau
	130 dito	4'-Methyl-1',3'- phenylen	3	schwarz
	131 dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylen	3	schwarz
40	132 dito	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	3	marineblau

Bsp.	B ₂	D ₁	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
5	133 3"-(β-Sulfatoäthyl- sulfonyl-methyl)- phenyl	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	3	marineblau
	134 dito	p-Phenylene	3	grünstichig schwarz
	135 dito	m-Phenylene	3	schwarz
	136 dito	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylene	4	marineblau
	137 dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylene	4	marineblau
10	138 dito	4'-Methyl-1',3'- phenylene	4	schwarz
	139 dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylene	4	schwarz
	140 dito	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	4	marineblau
	141 dito	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	4	marineblau
	142 dito	p-Phenylene	4	grünstichig schwarz
20	143 dito	m-Phenylene	4	schwarz
	144 dito	2',5'-Disulfo-1',4'- phenylene	4	grünstichig schwarz
	145 6"-Methyl-3"-(β-sul- fatoäthylsulfonyl)- phenyl	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylene	3	marineblau
	146 dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylene	3	marineblau
	147 dito	4'-Methyl-1',3'- phenylene	3	schwarz
30	148 dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylene	3	schwarz
	149 dito	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	3	marineblau
	150 dito	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	3	marineblau
	151 dito	p-Phenylene	3	grünstichig schwarz
	152 dito	m-Phenylene	3	schwarz
40	153 dito	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylene	4	marineblau
	154 dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylene	4	marineblau

Bsp.	B ₂	D ₁	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
5	155 6"-Methyl-3"-(β-sulfatoäthylsulfonyl)-phenyl	4'-Methyl-1',3'-phenylen	4	schwarz
	156 dito	4'-Methoxy-1',3'-phenylen	4	schwarz
	157 dito	4',8'-Disulfo-2',6'-naphthylen	4	marineblau
10	158 dito	3',7'-Disulfo-1',5'-naphthylen	4	marineblau
	159 dito	p-Phenylen	4	grünstichig schwarz
	160 dito	m-Phenylen	4	schwarz
15	161 dito	2',5'-Disulfo-1',4'-phenylen	4	grünstichig schwarz
	162 4",6"-Dimethoxy-3"-(β-sulfatoäthylsulfonyl)-phenyl	4',6'-Disulfo-1',3'-phenylen	3	marineblau
	163 dito	5'-Sulfo-2'-methyl-1',3'-phenylen	3	marineblau
20	164 dito	4'-Methyl-1',3'-phenylen	3	schwarz
	165 dito	4'-Methoxy-1',3'-phenylen	3	schwarz
	166 dito	4',8'-Disulfo-2',6'-naphthylen	3	marineblau
25	167 dito	3',7'-Disulfo-1',5'-naphthylen	3	marineblau
	168 dito	p-Phenylen	3	grünstichig schwarz
	169 dito	m-Phenylen	3	schwarz
30	170 dito	4',6'-Disulfo-1',3'-phenylen	4	marineblau
	171 dito	5'-Sulfo-2'-methyl-1',3'-phenylen	4	marineblau
	172 dito	4'-Methyl-1',3'-phenylen	4	schwarz
35	173 dito	4'-Methoxy-1',3'-phenylen	4	schwarz
	174 dito	4',8'-Disulfo-2',6'-naphthylen	4	marineblau
	175 dito	3',7'-Disulfo-1',5'-naphthylen	4	marineblau

Bsp.	B ₂	D ₁	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
5	176 4",6"-Dimethoxy-3"-(β-sulfatoäthylsulfonyl)-phenyl	p-Phenylen	4	grünstichig schwarz
	177 dito	m-Phenylen	4	schwarz
	178 dito	2',5'-Disulfo-1',4'-phenylen	4	grünstichig schwarz
10	179 4"-Methoxy-3"-(β-sulfatoäthylsulfonyl)-phenyl	4',6'-Disulfo-1',3'-phenylen	3	marineblau
	180 dito	5'-Sulfo-2'-methyl-1',3'-phenylen	3	marineblau
	181 dito	4'-Methyl-1',3'-phenylen	3	schwarz
	182 dito	4'-Methoxy-1',3'-phenylen	3	schwarz
15	183 dito	4',8'-Disulfo-2',6'-naphthylen	3	marineblau
	184 dito	3',7'-Disulfo-1',5'-naphthylen	3	marineblau
	185 dito	p-Phenylen	3	grünstichig schwarz
	186 dito	m-Phenylen	3	schwarz
25	187 dito	4',6'-Disulfo-1',3'-phenylen	4	marineblau
	188 dito	5'-Sulfo-2'-methyl-1',3'-phenylen	4	marineblau
	189 dito	4'-Methyl-1',3'-phenylen	4	schwarz
	190 dito	4'-Methoxy-1',3'-phenylen	4	schwarz
30	191 dito	4',8'-Disulfo-2',6'-naphthylen	4	marineblau
	192 dito	3',7'-Disulfo-1',5'-naphthylen	4	marineblau
	193 dito	p-Phenylen	4	grünstichig schwarz
35	194 dito	m-Phenylen	4	schwarz
	195 dito	2',5'-Disulfo-1',4'-phenylen	4	grünstichig schwarz

Bsp.	B ₂	D ₁	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
5	196	1"-Sulfo-6"-(β-sulfa- toäthylsulfonyl)-2"- naphthyl	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylen	3 marineblau
	197	dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylen	3 marineblau
	198	dito	4'-Methyl-1',3'- phenylen	3 schwarz
	199	dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylen	3 schwarz
	200	dito	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	3 marineblau
10	201	dito	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	3 marineblau
	202	dito	p-Phenylen	3 grünstichig schwarz
	203	dito	m-Phenylen	3 schwarz
	204	dito	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylen	4 marineblau
	205	dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylen	4 marineblau
20	206	dito	4'-Methyl-1',3'- phenylen	4 schwarz
	207	dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylen	4 schwarz
	208	dito	4',8'-Disulfo-2',6'- naphthylen	4 marineblau
	209	dito	3',7'-Disulfo-1',5'- naphthylen	4 marineblau
	210	dito	p-Phenylen	4 grünstichig schwarz
30	211	dito	m-Phenylen	4 schwarz
	212	dito	2',5'-Disulfo-1',4'- phenylen	4 grünstichig schwarz
	213	6"-Sulfo-8"-(β-sulfa- toäthylsulfonyl)-2"- naphthyl	4',6'-Disulfo-1',3'- phenylen	3 marineblau
	214	dito	5'-Sulfo-2'-methyl- 1',3'-phenylen	3 marineblau
	215	dito	4'-Methyl-1',3'- phenylen	3 schwarz
35	216	dito	4'-Methoxy-1',3'- phenylen	3 schwarz

Bsp.	B ₂	D ₁	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
5	217	6"-Sulfo-8"- (β-sulfa- toäthylsulfonyl)-2"- naphthyl	3	marineblau
	218	dito	3	marineblau
	219	dito	3	grünstichig schwarz
10	220	dito	3	schwarz
	221	dito	4	marineblau
	222	dito	4	marineblau
15	223	dito	4	schwarz
	224	dito	4	schwarz
	225	dito	4	marineblau
20	226	dito	4	marineblau
	227	dito	4	grünstichig schwarz
	228	dito	4	schwarz
	229	dito	4	grünstichig schwarz

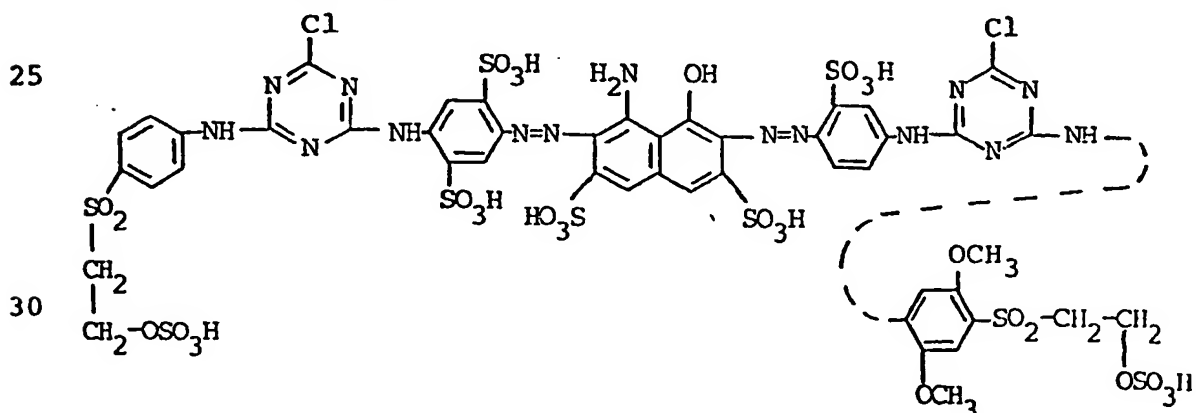
Beispiel 230

Eine neutrale Lösung von 28,1 Teilen Anilin-4-8-sulfato-
äthylsulfon in 100 Teilen Wasser wird unter Rühren in eine
Suspension gegossen, die durch Einrühren einer Lösung von
5 19,5 Teilen Cyanurchlorid in 100 Volumenteilen Aceton in ein
Gemisch aus 200 Teilen Wasser und 200 Teilen Eis erhalten
wird. Dieses Reaktionsgemisch wird bei einer Temperatur von
0 bis 5°C und einem pH-Wert von 3 bis 4 eine Stunde lang
gerührt, wobei der pH-Wert mittels etwa 8,4 Teilen Natrium-
10 bicarbonat gehalten wird. Anschließend wird zu der erhal-
tenen Suspension des primären Kondensationsproduktes eine
neutrale Lösung von 26,8 Teilen 1,4-Diaminobenzol-2,5-
disulfonsäure in 200 Teilen Wasser gegeben; dieser Reak-
tionsansatz wird bei 25 bis 28°C und bei einem pH-Wert von
15 6,5 bis 7,2 etwa 18 Stunden lang gerührt. Das gebildete
sekundäre Reaktionsprodukt ist in der erhaltenen Lösung klar
gelöst; zu dieser Lösung gibt man 250 Teile Eis und
60 Volumenteile einer 31 %igen wäßrigen Salzsäure und
diazotiert sodann bei einer Temperatur von 0 bis 5°C durch
20 tropfenweise Zugabe von 20 Volumenteilen einer wäßrigen
5n-Natriumnitritlösung. Die erhaltene Diazoniumsalzlösung
wird bei einer Temperatur zwischen 0 und 10°C und bei einem
pH-Wert von 2,5 bis 3,0 in eine Lösung von 31,9 Teilen
1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in 1500 Teilen Wasser
25 eingetropft, wobei der pH-Wert durch portionsweises Ein-
tragen von 63 Teilen kristallisiertem Natriumacetat gehal-
ten wird. Nach beendeter Kupplung wird die gebildete Mono-
azoverbindung mittels Kaliumchlorid ausgefällt und abgesaugt.

30 Der feuchte Filterkuchen der Monoazoverbindung wird in
500 Teilen Wasser gelöst und diese Lösung mit einer Diazo-
niumsalzlösung versetzt, die wie nachfolgend angegeben
hergestellt wird: Eine Lösung von 19,5 Teilen Cyanurchlorid
in 100 Volumenteilen Aceton wird unter Rühren in ein
35 Gemisch aus 200 Teilen Wasser und 200 Teilen Eis einfließen
lassen. Zu dieser Suspension gibt man eine neutrale Lösung
von 34,1 Teilen 2,5-Dimethoxyanilin-4-8-sulfatoäthylsulfon
in einem Gemisch aus 140 Teilen Wasser und 60 Teilen Eis;

die Kondensationsreaktion wird bei einem pH-Wert von 3,0 bis 4,5 durchgeführt, welcher mittels Natriumbicarbonat eingehalten wird. Nach einstündigem Rühren gibt man eine neutrale Lösung von 18,8 Teilen 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure in 200 Teilen Wasser zu dem so hergestellten primären Kondensationsprodukt und führt die zweite Kondensationsreaktion während 10 Stunden bei einem pH-Wert von 6,2 bis 6,8 und einer Temperatur von 28 bis 30°C durch. Die erhaltene Lösung des sekundären Kondensationsproduktes wird anschließend mit 40 Volumenteilen einer 31 %igen wäßrigen Salzsäure versetzt, auf 0 bis 5°C gekühlt und mittels 20 Volumenteilen einer wäßrigen 5n-Natriumnitritlösung diazotiert. Diese Diazoniumsalzlösung wird mit Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 5,5 bis 5,8 gestellt und, wie oben erwähnt, zu der Lösung der Monoazoverbindung gegeben.

Diese zweite Kupplungsreaktion führt man bei einem pH-Wert von 5,5 bis 6,5 und bei einer Temperatur von 23 bis 25°C durch. Die gebildete Disazoverbindung wird mittels Kaliumchlorid ausgefällt, abgesaugt, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein schwarzes, elektrolythaltiges (vorwiegend Kaliumchlorid) Pulver, das das Alkalimetallsalz, vorwiegend Kaliumsalz, der Verbindung der Formel

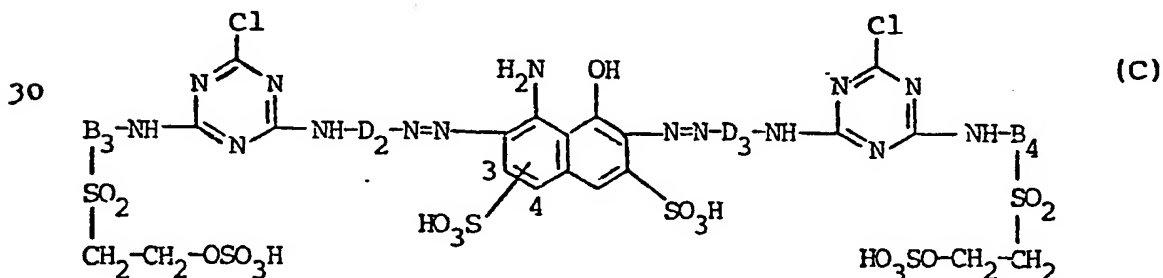


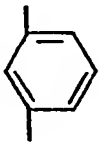
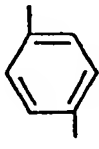
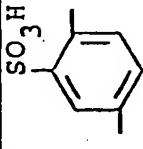
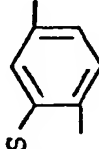
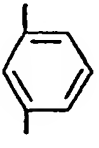
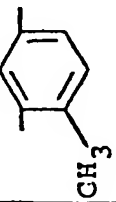
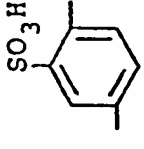
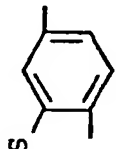
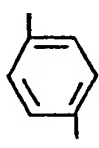
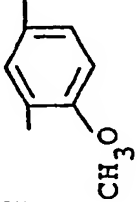
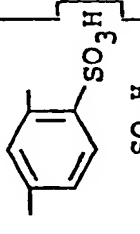
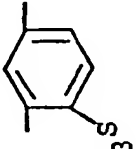
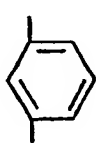
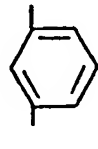
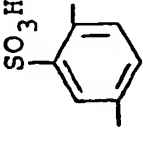
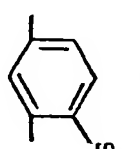
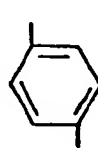
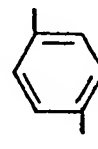
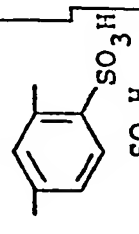
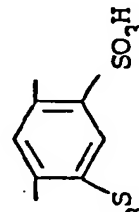
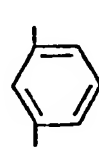
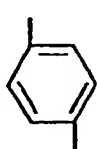
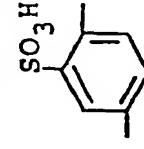


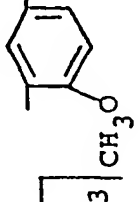
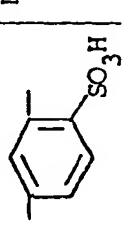
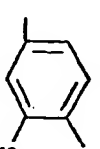
enthält. Diese Verbindung besitzt sehr gute Farbstoffeigenschaften und liefert nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixierverfahren auf Cellulose-

fasermaterialien Färbungen und Drucke mit grünstichig
schwarzer Nuance von sehr guten Gebrauchs- und Fabrikations-
echtheiten, wie insbesondere die sehr gute Waschechtheit,
Schweiß-, Wasser-, Meerwasser-, Säure- und Alkaliechtheit,
5 weiterhin sehr gute Reib- und Plissierechtheiten.

Beispiele 231 bis 237

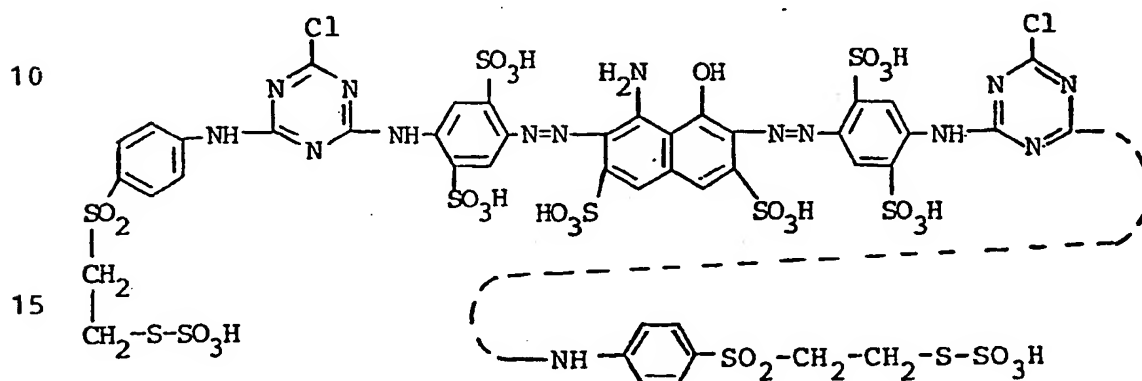
Verfährt man in erfindungsgemäßer Verfahrensweise zur Her-
stellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen
10 Formel (1) analog den Angaben des Beispieles 230, setzt
jedoch anstelle der dort angegebenen Reaktionskomponenten
die aus den nachfolgenden Tabellenbeispielen in Verbindung
mit der allgemeinen Formel (C) ersichtlichen Ausgangskompo-
15 nenten (Anilinderivate mit der β -Sulfatoäthylsulfonylgruppe,
Cyanurchlorid und einer Diaminobenzol-mono- oder -disulfon-
säure für die beiden sekundären Kondensationsprodukte, die
als Diazokomponente dienen, sowie die 1-Amino-8-naphthol-3,6-
oder -4,6-disulfonsäure als Kupplungskomponente) ein, so
20 erhält man die in diesen Tabellenbeispielen unter Bezugnahme
auf die allgemeine Formel (C) genannten erfindungsgemäßen
Disazoverbindungen, die sehr gute Farbstoffeigenschaften
besitzen und nach den in der Technik üblichen Applikations-
und Fixiermethoden für faserreaktive Farbstoffe Färbungen
25 und Drucke mit guten Echtheiten in den in den Tabellenbei-
spielen angegebenen Farbtönen liefern.



Bsp.	B ₃	B ₄	D ₂	D ₃	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
231					3	grünstichig schwarz
232					3	grünstichig marineblau
233					3	marineblau
234					3	marineblau
235					4	dunkelblau
236					4	dunkelblau
237					3	marineblau

Beispiel 238

Man verfährt in der im Beispiel 1 angegebenen Verfahrens-
weise, ersetzt jedoch das Anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon
jeweils durch die äquivalente Menge (29,7 Teile) Anilin-4-
5 β-thiosulfatoäthylsulfon. Es wird ein elektrolythaltiges
Farbstoffpulver erhalten, das das Alkalimetallsalz der Ver-
bindung der Formel

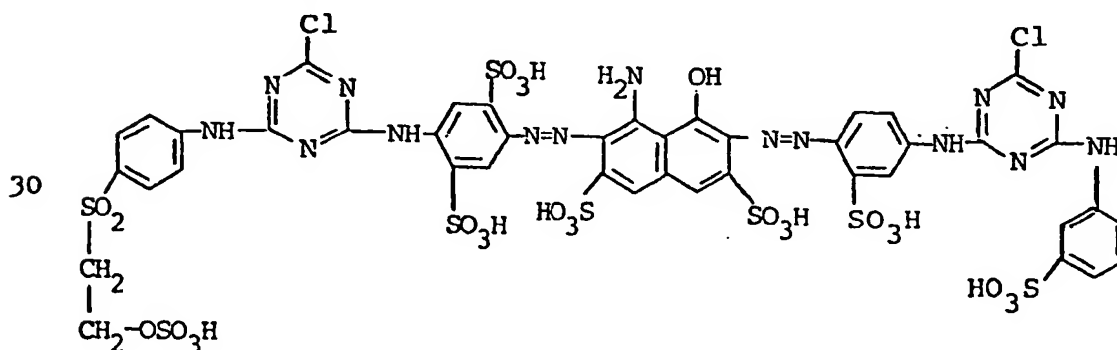


enthält. Diese Disazoverbindung stellt ebenfalls einen sehr
guten Farbstoff dar, der im Vergleich zu dem Farbstoff
20 des Beispiels 1 ähnlich gute coloristische Eigenschaften
und Echtheiten aufweist. Er läßt sich auf natürlichen und
synthetischen Polyamidfasermaterialien, insbesondere jedoch
auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasermaterialien,
wie vorzugsweise Baumwolle, nach den insbesondere für faser-
25 reaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixiermetho-
den anwenden.

Beispiel 239

Man stellt gemäß den Angaben des Beispiels 1 die Monoazo-
30 verbindung her und löst sie in 500 Teilen Wasser. Die
zweite Kupplungsreaktion wird mit einer anderen Diazonium-
verbindung durchgeführt, die wie folgt hergestellt wird:
Eine Lösung von 19,5 Teilen Cyanurchlorid in 100 Volumen-
teilen Aceton wird in ein Gemisch aus 200 Teilen Wasser
35 und 100 Teilen Eis eingerührt. Zu dieser Suspension gibt man

- eine Lösung aus 17,3 Teilen Anilin-3-sulfonsäure in 100 Teilen Wasser und 50 Volumenteilen einer wäßrigen 5n-Natronlauge; die Kondensationsreaktion wird bei 0°C und bei einem pH-Wert von 3 bis 4 durchgeführt, wobei dieser pH mittels
- 5 Natriumbicarbonat gehalten wird. Nach einer Stunde gibt man eine neutrale Lösung von 18,8 Teilen 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure in 200 Teilen Wasser hinzu und läßt die zweite Kondensationsreaktion bei einem pH-Wert von 5,5 bis 6,5 und einer Temperatur von 25 bis 28°C unter mehrstündigem
- 10 Rühren ablaufen. Nach beendeter Kondensation wird die Lösung geklärt, mit 35 Volumenteilen einer 31 %igen wäßrigen Salzsäure angesäuert, mit 500 Teilen Eis versetzt und durch langsame Zugabe von 20 Volumenteilen einer wäßrigen 5n-Natriumnitritlösung diazotiert. Wie üblich, wird danach
- 15 überschüssige salpetrige Säure mit etwas Amidosulfonsäure zerstört. Die Diazoniumsalzsuspension wird sodann mit 17,8 Teilen Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 5,5 bis 6,5 eingestellt und, wie oben erwähnt, mit der Lösung der Monoazoverbindung bei einem
- 20 pH-Wert von 5,5 bis 6,5 gekuppelt. Die gebildete Disazoverbindung wird mit Kaliumchlorid ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet. Es wird ein schwarzes, elektrolythaltiges (vorwiegend Kaliumchlorid) Farbstoffpulver erhalten, das zu etwa 40 bis 45 % das Alkalimetallsalz, vorwiegend
- 25 Kaliumsalz der Verbindung der Formel

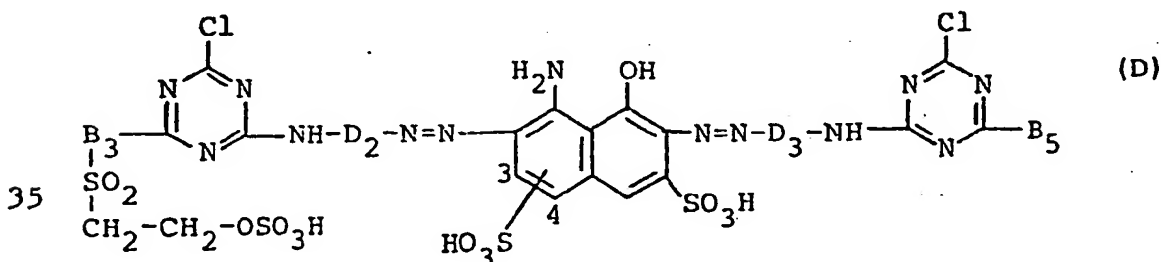


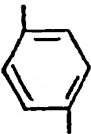
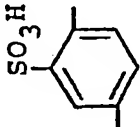
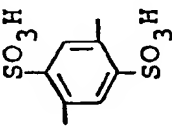
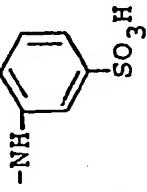
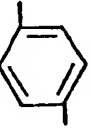
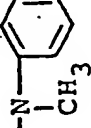
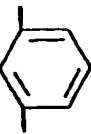
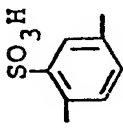

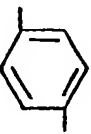
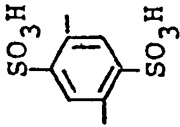
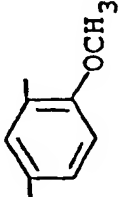
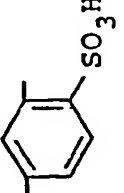
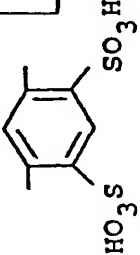
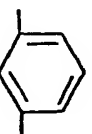
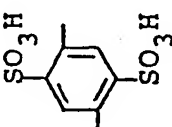
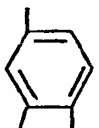
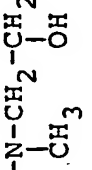
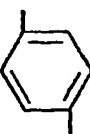
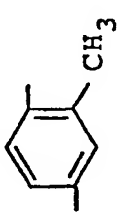
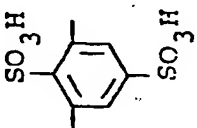
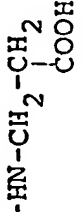
enthält. Diese Verbindung zeigt sehr gute Farbstoffeigen-
schaften und liefert nach den für faserreaktive Farbstoffe
üblichen Applikations- und Fixiermethoden auf Cellulosefa-
sermaterialien, wie Baumwolle, grünstichig schwarze Fär-
5 bungen und Drucke mit sehr guten Gebrauchs- und Fabrikations-
echtheiten, wie beispielsweise die sehr gute Waschechtheit,
Schweiß-, Reib-, Säure- und Alkaliechtheit.

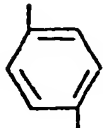
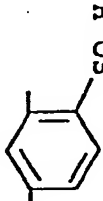
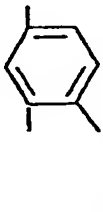
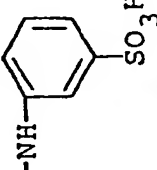
10

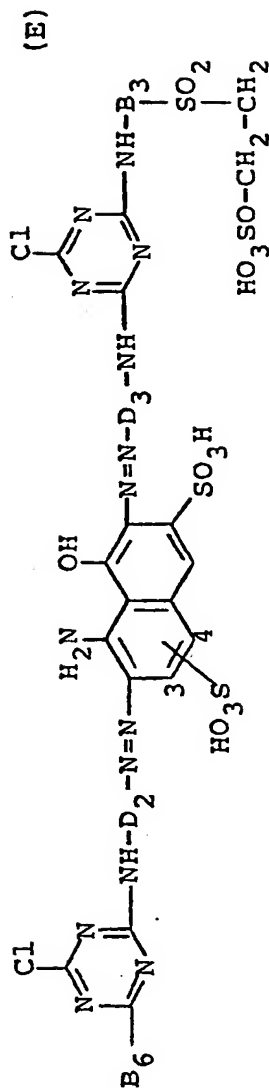
Beispiele 240 bis 255

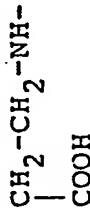
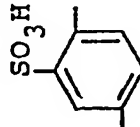
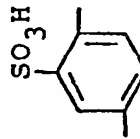
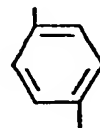
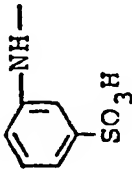
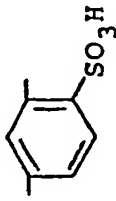
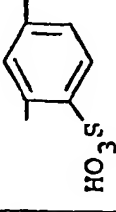
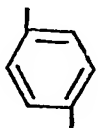
Verfährt man in erfindungsgemäßer Verfahrensweise zur Her-
stellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen
Formel (1) analog den Angaben des Beispieles 239, setzt
15 jedoch anstelle der dort angegebenen Reaktionskomponenten
die aus den nachfolgenden Tabellenbeispielen in Verbindung
mit den allgemeinen Formeln (D) und (E) ersichtlichen Ausgangskompo-
nenten (Anilinderivate, die eine 8-Sulfatoäthylsulfonyl-
gruppe besitzen oder von dieser frei sind, Cyanurchlorid
20 und eine Diaminobenzol-Verbindung für die beiden sekun-
dären Kondensationsprodukte, die als Diazokomponente dienen,
sowie die 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure
als Kupplungskomponente) ein, so erhält man die in diesen
Tabellenbeispielen unter Bezugnahme auf die allgemeinen
25 Formeln (D) und (E) genannten erfindungsgemäßen Disazover-
bindungen, die sehr gute Farbstoffeigenschaften besitzen
und nach den in der Technik üblichen Applikations- und
Fixiermethoden für faserreaktive Farbstoffe Färbungen und
Drucke mit guten Echtheiten in den in den Tabellenbeispi-
30 len angegebenen Farbtönen liefern.



Bsp.	B ₃	D ₂	D ₃	B ₅	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
240			 dito		3	grünstichig schwarz
241		dito	dito		3	grünstichig schwarz
242		dito	 dito		3	grünstichig marineblau
243			dito	-NH ₂	3	schwarz
244			 HO ₃ S	-N(C ₂ H ₅) ₂	3	rotstichig marineblau
245			 Cl		3	dunkelblau
246					4	marineblau

Bsp.	B ₃	D ₂	D ₃	B ₅	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
247					3	schwarz



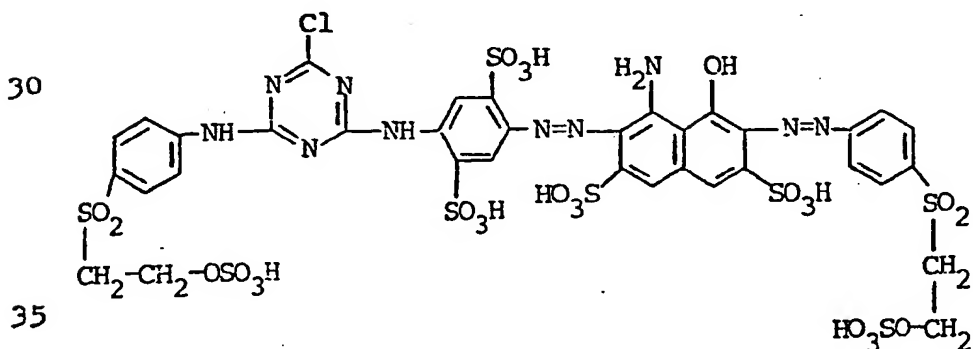
Bsp.	B ₆	D ₂	D ₃	B ₃	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
248					3	grünstichig marineblau
249					3	schwarz

0048355

Bsp.	B ₆	D ₂	D ₃	B ₃	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
250					3	marineblau
251	H ₂ N-				3	marineblau
252					3	grünstichig marineblau
253		dito			3	grünstichig marineblau
254					4	dunkelblau
255					3	schwarz

Beispiel 256

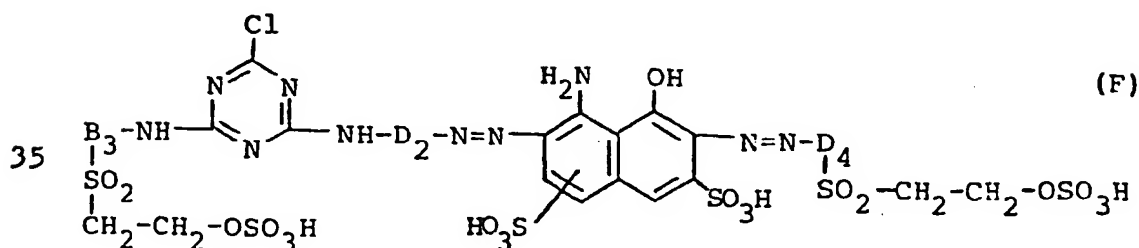
- Gemäß den Angaben des Beispiels 1 wird die Monoazoverbindung hergestellt und in 500 Teilen Wasser gelöst. Die zweite Kupplungsreaktion erfolgt mit einem Diazoniumsalz, das wie
- 5 nachstehend beschrieben hergestellt wird: 28,1 Teile Anilin-4- β -sulfatoäthylsulfon werden in einem Gemisch aus 100 Teilen Wasser und 50 Teilen Eis suspendiert und durch Zugabe von 7,3 Teilen Natriumcarbonat neutral gelöst.
- 10 Sodann fügt man 20,3 Volumenteile einer wäßrigen 5n-Natriumnitritlösung hinzu und läßt dieses Gemisch auf eine Mischung aus 26 Volumenteilen einer 31 %igen wäßrigen Salzsäure und 150 Teilen Eis laufen. Die erhaltene Suspension wird noch eine Stunde weitergerührt, sodann überschüssige salpetrige Säure mit Amidosulfonsäure zerstört und
- 15 das Reaktionsprodukt mit 7 Teilen Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 5,7 bis 6,2 gestellt. - Die Lösung der Monoazoverbindung wird, wie oben erwähnt, zu der so hergestellten Diazoniumsalzsuspension gegeben, wobei der pH-Wert durch portionsweise Zugabe von 16,3 Teilen
- 20 Natriumbicarbonat auf 5,7 bis 6,2 gehalten wird. Nach mehrstündigem Rühren ist die Kupplung beendet und die gebildete Disazoverbindung wird mit Kaliumchlorid ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet.
- 25 Es wird ein schwarzes, elektrolythaltiges Pulver erhalten, das zu etwa 45 % das Alkalimetallsalz, vorwiegend Kaliumsalz, der Verbindung der Formel

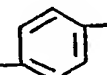
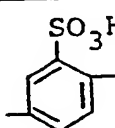
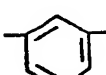
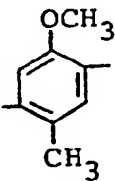
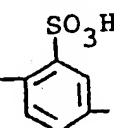
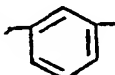
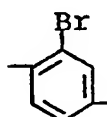
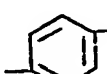
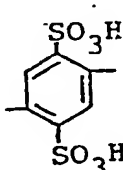
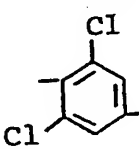

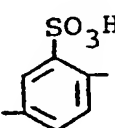
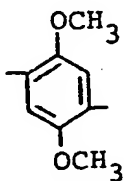
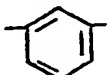
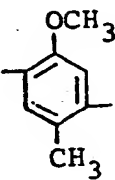
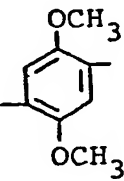
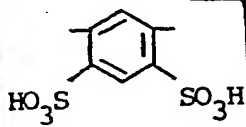
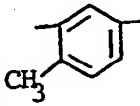
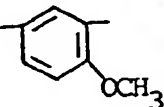
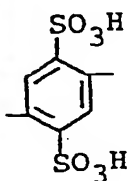
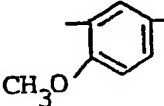
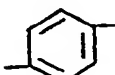
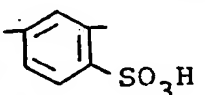
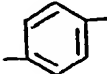


enthält. Diese zeigt sehr gute Farbstoffeigenschaften und liefert nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixiermethoden auf Cellulosefasermaterialien kräftige schwarze Färbungen von sehr guten Gebrauchs- und Fabrikationsechtheiten, wie insbesondere die sehr gute Wasch-, Meerwasser- und Schweißechtheit. Daneben weist der Farbstoff einen sehr hohen Fixiergrad und eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile auf.

10 Beispiele 257 bis 265

Man verfährt in erfindungsgemäßer Weise analog der in Beispiel 256 beschriebenen Verfahrensweise zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Disazoverbindung, setzt jedoch anstelle der dort angegebenen Reaktionskomponenten die aus den nachfolgenden Tabellenbeispielen in Verbindung mit der allgemeinen Formel (F) ersichtlichen Reaktionskomponenten (Anilinverbindung mit einer 8-Sulfatoäthylsulfonylgruppe, Cyanurchlorid und eine Diaminobenzolverbindung zur Herstellung des als Diazokomponente dienenden Kondensationsproduktes, 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure und eine Anilinverbindung mit einer 8-Sulfatoäthylsulfonylgruppe als zweite Diazokomponente) ein, so erhält man die in den Tabellenbeispielen unter Bezugnahme auf die Formel (F) angegebenen erfindungsgemäßen Disazoverbindungen, die ebenfalls sehr gute Farbstoffeigenschaften besitzen und nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixiermethoden auf bevorzugt Cellulosefasermaterialien farbkraftige Färbungen und Drucke mit den in den Beispielen angegebenen Nuancen liefern. Auch diese Färbungen und Drucke zeichnen sich durch gute Echtheiten aus.



Bsp.	B ₃	D ₂	D ₄	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
5				3	schwarz
		dito		3	schwarz
10		dito		3	schwarz
				3	schwarz
				3	grünstichig marineblau
20		dito		3	marineblau
				4	rotstichig schwarz
30				3	schwarz
				3	schwarz
35					

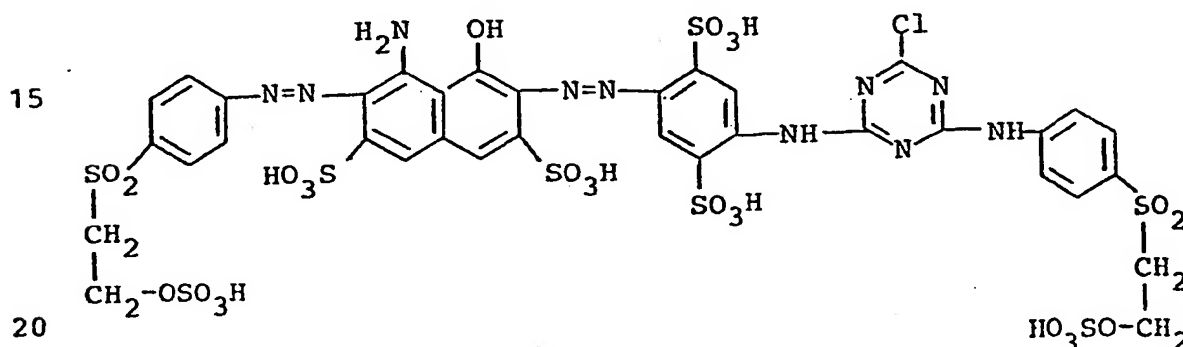
Beispiel 266

- Ein Gemisch aus einer neutralen Lösung von 28,1 Teilen Anilin-4- β -sulfatoäthylsulfon in 150 Teilen Wasser und 20,3 Volumenteilen einer wäßrigen 5n-Natriumnitritlösung
- 5 wird bei 0 bis 5°C unter Rühren in ein Gemisch aus 26 Volumenteilen einer 31 %igen wäßrigen Salzsäure und 150 Teilen Eis einlaufen lassen. Die entstehende Suspension wird noch eine Stunde gerührt und überschüssige salpetrige Säure mit Amidosulfonsäure zerstört. Sodann wird zur Kupplungsreaktion
- 10 eine Lösung von 31,9 Teilen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in 500 Teilen Wasser, die mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 gestellt ist, versetzt. Der pH-Wert der Kupplung wird mit Natriumacetat bei 3 bis 3,5 gehalten. Nachdem die erste Kupplungsreaktion beendet ist, wird die gebil-
- 15 dete Monoazoverbindung mit einer Diazoniumsalzlösung in der zweiten Kupplungsreaktion umgesetzt. Diese Diazoniumsalzlösung wird wie folgt hergestellt:
- Eine neutrale Lösung von 28,1 Teilen Anilin-4- β -sulfatoäthylsulfon in 100 Teilen Wasser wird zu einer Suspension gegos-
- 20 sen, die durch Einrühren einer Lösung von 19,5 Teilen Cyanurchlorid in 100 Volumenteilen Aceton in ein Gemisch aus 200 Teilen Wasser und 200 Teilen Eis erhalten wird. Die Kondensationsreaktion wird bei 0 bis 5°C und einem pH-Wert von 3 bis 4 eine Stunde unter Rühren weitergeführt, wobei
- 25 der pH-Wert durch portionsweise Zugabe von Natriumbicarbonat (etwa 8,4 Teile) gehalten wird. Die so hergestellte Suspension des primären Kondensationsproduktes wird anschließend mit einer neutralen Lösung von 26,8 Teilen 1,4-Diaminobenzol-2,5-disulfonsäure in 200 Teilen Wasser versetzt und bei
- 30 25 bis 28°C und einem pH-Wert von 6,5 bis 7,2 etwa 18 Stunden lang gerührt. Zu der so erhaltenen klaren Lösung des sekundären Kondensationsproduktes werden 250 Teile Eis und danach 60 Teile einer wäßrigen 31 %igen Salzsäure gegeben, und das Kondensationsprodukt wird bei 0 bis 5°C durch lang-
- 35 same Zugabe von 20 Volumenteilen einer wäßrigen 5n-Natrium-

nitritlösung diazotiert.

Diese Diazoniumsalzlösung wird mit Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 5,5 bis 6 gestellt und, wie oben erwähnt, mit der Monoazoverbindung gekuppelt, wobei die Kupplungsreaktion bei einem pH-Wert von 5,8 bis 6,2 durchgeführt wird. Nach mehrstündigem Rühren wird die gebildete Disazoverbindung mit Kaliumchlorid ausgefällt, abgesaugt und getrocknet.

Es wird ein schwarzes, elektrolythaltiges Pulver erhalten, das das Alkalimetallsalz, vorzugsweise Kaliumsalz, der Verbindung der Formel



zu etwa 50 % enthält. Diese Disazoverbindung besitzt sehr gute Farbstoffeigenschaften und färbt nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färb- und Druckverfahren Cellulosefasermaterialien in schwarzen Tönen mit sehr guten Gebrauchs- und Fabrikationsechtheiten.

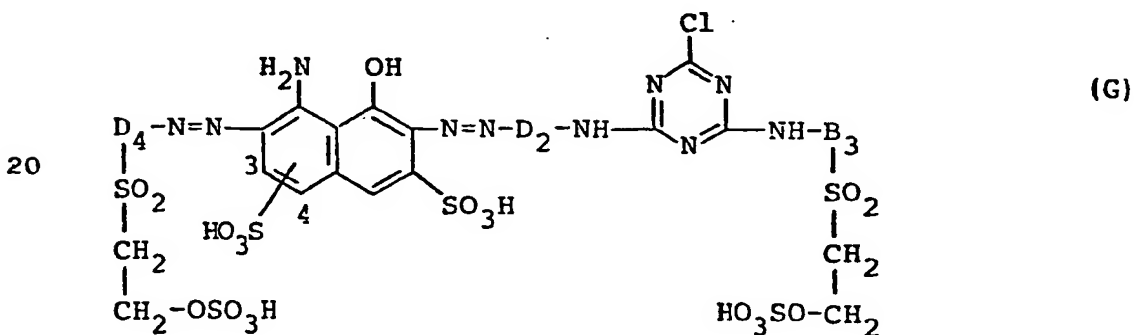
Beispiele 267 bis 273

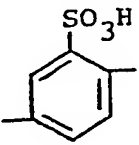
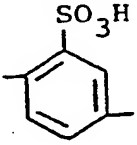
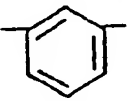
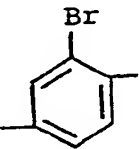
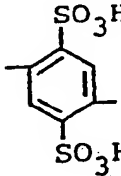

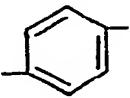
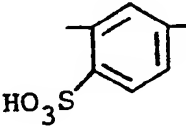
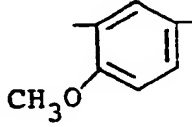
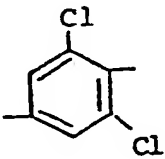
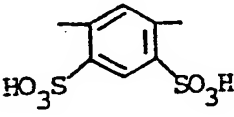
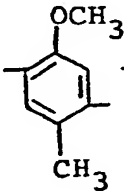
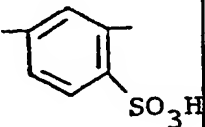
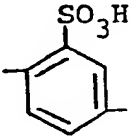
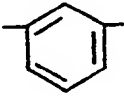
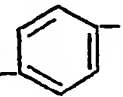
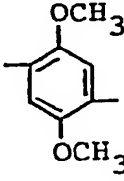
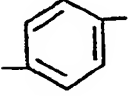
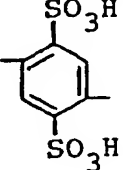
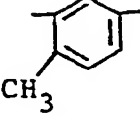
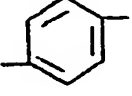
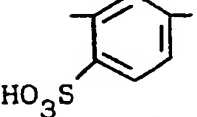

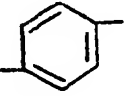
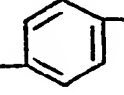
Verfährt man in erfindungsgemäßer Weise zur Herstellung von erfindungsgemäßen Disazoverbindungen, so beispielsweise analog einer der oben angegebenen Verfahrensweisen der Ausführungsbeispiele, vorzugsweise analog dem Beispiel 266, und setzt hierzu entsprechende Reaktionskomponenten (als erste Diazokomponente ein Anilin mit einer β -Sulfatoäthylsulfonylverbindung, als zweite Diazokomponente ein Reaktionsprodukt

aus einer Anilinverbindung mit einer β -Sulfatoäthylsulfonylgruppe, Cyanurchlorid und einer Diaminobenzol-Verbindung sowie als Kupplungskomponente 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure) ein, wie sie aus den nachfolgenden

- 5 Tabellenbeispielen in Verbindung mit der allgemeinen Formel (G) ersichtlich sind, so erhält man die in den nachfolgenden Tabellenbeispielen mit den dort angegebenen Formelresten der Formel (G) gekennzeichneten wertvollen Disazoverbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1), die ebenfalls
- 10 sehr gute Farbstoffeigenschaften besitzen und nach in der Technik üblichen Applikations- und Fixiermethoden für faserreaktive Farbstoffe auf Cellulosefasermaterialien kräftige, echte Färbungen und Drucke mit den in den Beispielen angegebenen Farbtönen liefern.

15

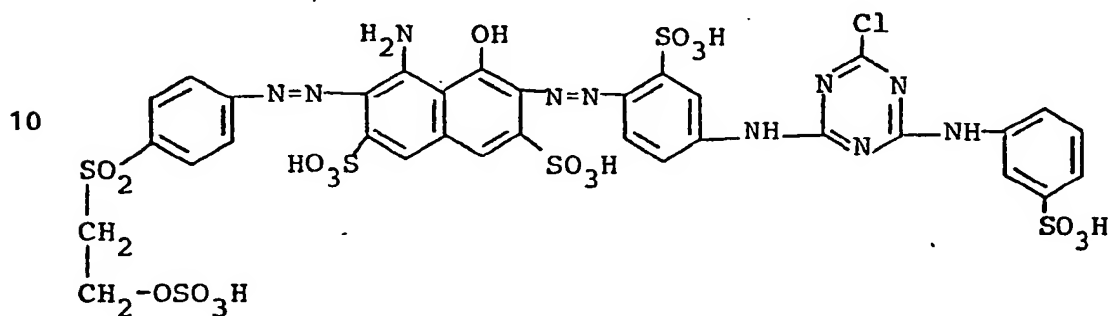


Bsp.	D ₄	D ₂	B ₃	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
5 267				3	schwarz
10 268				3	grünstichig schwarz
15 269				3	marineblau
20 270				3	dunkelblau
25 271				4	marineblau
272		dito		3	schwarz
30 273				4	schwarz
35 273a				3	marineblau
273b		dito		3	marineblau

0048355

Beispiel 274

Es wird die Monoazoverbindung des Beispieles 266 hergestellt und zur Synthese der Disazoverbindung daraus die zweite Kupplungsreaktion gemäß den Angaben des Beispieles 239 durchgeführt. Nach üblicher Isolierung des Farbstoffes erhält man das Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel



in Form eines schwarzen, elektrolythaltigen Pulvers. Diese Verbindung zeigt sehr gute Farbstoffeigenschaften und liefert nach den in der Technik üblichen Applikations- und Fixierverfahren auf Cellulosefasermaterialien schwarze Färbungen und Drucke mit sehr guten Gebrauchs- und Fabrikationsechtheiten. Auf Wolle werden aus schwach saurem Bade ebenfalls schwarze Färbungen erhalten, deren NaBechtheiten nach ammoniakalischer Nachbehandlung ausgezeichnet sind.

25 Beispiele 275 bis 280

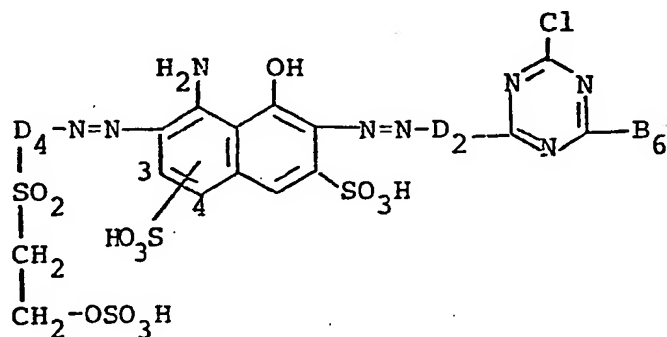
Man verfährt in erfindungsgemäßer Weise zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (1) analog einer der obengenannten Ausführungsbeispiele durch Umsetzung einer Diazokomponente mit einer β -Sulfatoäthylsulfonylgruppe mit einer 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure mit anschließender Kupplung einer zweiten Diazokomponente aus einem Kondensationsprodukt einer Diaminobenzol-Verbindung mit Cyanurchlorid und einer Aminoverbindung. Setzt man hierfür die in den nachfolgenden Tabellenbeispielen in Verbindung mit der allgemeinen Formel (H) ersichtlichen Aus-

30

35

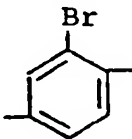
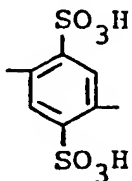
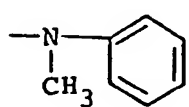
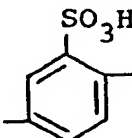
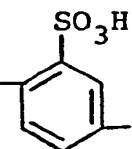
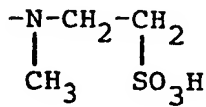
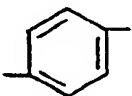
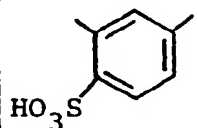
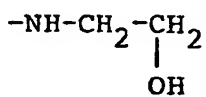
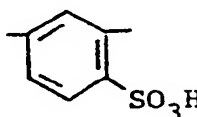
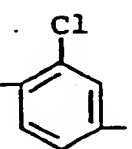
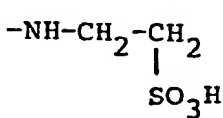
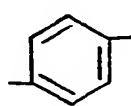
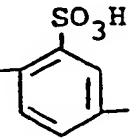
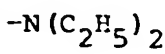
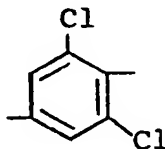
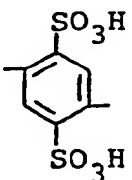

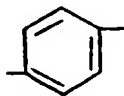
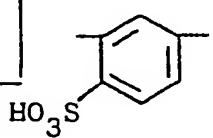
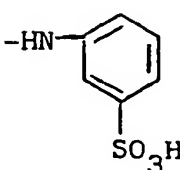
gangskomponenten ein, so erhält man erfindungsgemäße Disazoverbindungen entsprechend der Formel (H), die sehr wertvolle faserreaktive Farbstoffeigenschaften besitzen und Cellulosefasermaterialien wie auch Wolle in echten Tönen
5 mit den angegebenen Nuancen färben.

10



(H)

0048355

Bsp.	D ₄	D ₂	B ₆	Stellg. von HO ₃ S-	Farbton auf Baumwolle
5				3	schwarz
10				3	schwarz
15				3	marineblau
20				3	schwarz
25				4	marineblau
30				3	grünstichig schwarz
280a				3	marineblau

Beispiel 281

Eine Lösung von 19,5 Teilen Cyanurchlorid in 100 Volumen-
teilen Aceton wird in ein Gemisch aus 200 Teilen Wasser
und 100 Teilen Eis eingerührt. Zu der so erhaltenen Suspen-
5 sion gibt man eine Lösung aus 17,3 Teilen Anilin-3-sulfon-
säure, 100 Teilen Wasser und 50 Volumenteilen einer wäßri-
gen 2n-Natronlauge. Die erste Kondensationsreaktion wird
bei 0 bis 5°C und bei einem pH-Wert von 3 bis 4 unter ein-
stündigem Rühren durchgeführt. Anschließend wird eine neu-
10 trale Lösung von 18,8 Teilen 1,4-Diaminobenzol-2-sulfon-
säure in 200 Teilen Wasser zugegeben; diese zweite Kondensationsreaktion erfolgt bei einem pH-Wert von 5,5 bis 6,5
unter mehrstündigem Rühren bei 25 bis 28°C. Nach beendeter
Kondensation wird die Lösung mit 35 Volumenteilen einer
15 wäßrigen 31 %igen Salzsäure und 500 Teilen Eis versetzt und
durch langsame Zugabe von 20 Volumenteilen einer wäßrigen
5n-Natriumnitritlösung bei einer Temperatur von 0 bis 5°C
diazotiert. Nach Zerstörung überschüssiger salpetriger Säure
wird die Diazoniumsalzlösung mit Natriumacetat auf einen
20 pH-Wert von 2,5 bis 3,0 gestellt und in der Kälte in eine
Lösung von 31,9 Teilen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
in 1500 Teilen Wasser langsam (tropfenweise) gegeben; der
pH-Wert wird hierbei mittels Natriumacetat bei 2,5 bis 3,0
gehalten. Nach beendeter Kupplung wird die gebildete Mono-
25 azoverbindung mit Kaliumchlorid ausgefällt und abgesaugt.
Sie wird ohne vorheriges Trocknen in 2000 Teilen Wasser
gelöst. Diese Lösung der Monoazoverbindung wird sodann bei
einem pH-Wert von 5,5 bis 6,5 mit einer Diazoniumsalzsuspen-
sion aus 28,1 Teilen Anilin-4-ß-sulfatoäthylsulfon (vgl.
30 Beispiel 256) versetzt. Die Kupplungsreaktion wird bei
diesem pH-Wert unter mehrstündigem Rühren zu Ende geführt,
die gebildete Disazoverbindung mit Natriumchlorid ausge-
fällt, abgesaugt und getrocknet.

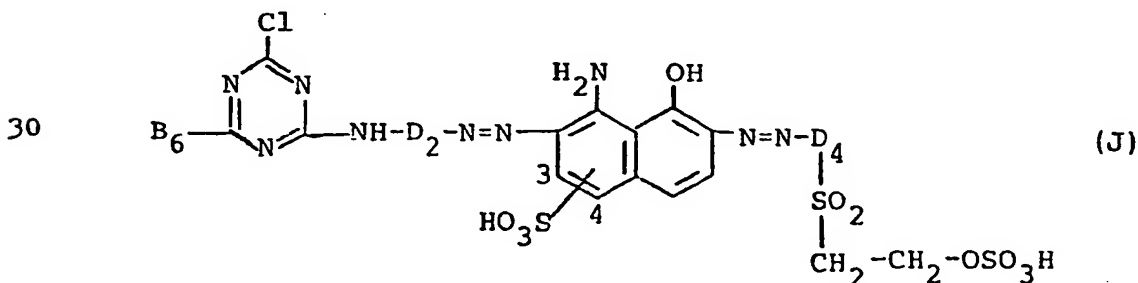
35 Man erhält ein schwarzes, elektrolythaltiges Pulver, das

5



20

25 beschrieben zur Herstellung von erfindungsgemäßen Disazover-
bindungen entsprechend der allgemeinen Formel (J)



die in den nachfolgenden Tabellenbeispielen durch die angegebenen Formelreste charakterisiert sind, indem man entsprechend zuerst eine Diazokomponente herstellt, die das Reaktionsprodukt eines Amins, Cyanurchlorid und einer

5 Diaminobenzol-Verbindung ist, diese sodann diazotiert und auf 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure kuppelt und darauf die hieraus gebildete Monoazoverbindung mit einem Anilinderivat mit einer β -Sulfatoäthylsulfonyl-

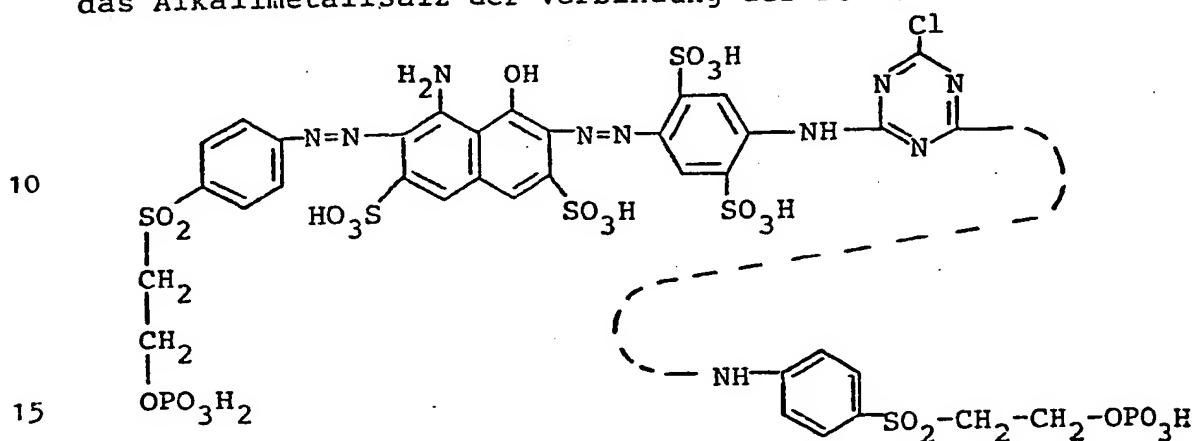
10 gruppe als zweite Diazokomponente umsetzt. Diese Reaktionskomponenten sind aus den Tabellenbeispielen in Verbindung mit der allgemeinen Formel (J) ersichtlich. Die in diesen Beispielen 282 bis 292 beschriebenen erfindungsgemäßen Disazoverbindungen zeigen ebenfalls sehr gute faserreaktive

15 Farbstoffeigenschaften und liefern beispielsweise auf Baumwollmaterialien echte Färbungen mit den in den Beispielen angegebenen Nuancen.

Beispiel 293

Man verfährt zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Disazoverbindung gemäß den Angaben des Beispieles 266, setzt jedoch anstelle der Anilin-4- β -sulfatoäthylsulfon-Verbindung

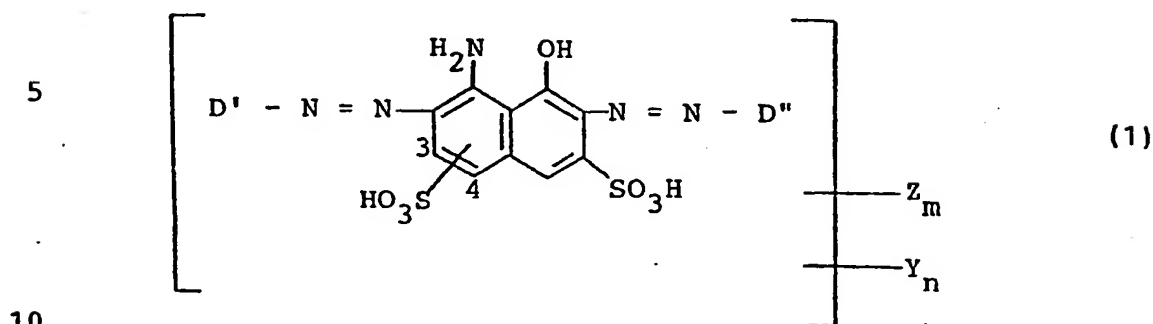
5 26,5 Teile Anilin-4- β -phosphatoäthylsulfon ein. Man erhält das Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel



das ähnlich gute Farbstoffeigenschaften wie der Disazofarbstoff des Beispieles 266 besitzt.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1)



und ihre Salze, in welcher bedeuten:

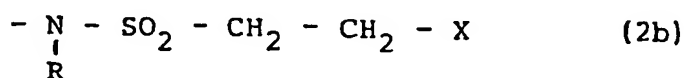
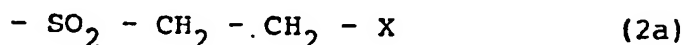
D' ist der Phenylrest oder der Naphthylrest, die durch eine Gruppe des nachstehend definierten Formelrestes Y oder Formelrestes Z substituiert sind und zusätzlich durch einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Sulfo, Chlor, Brom, niederes Alkyl und niederes Alkoxy substituiert sein können;

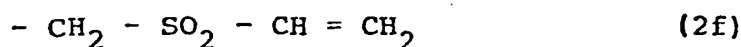
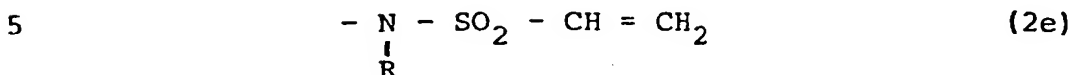
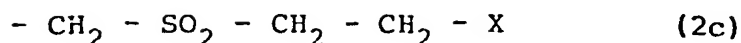
D'' ist der Phenylrest oder der Naphthylrest, die durch eine Gruppe des nachstehend definierten Formelrestes Y oder Formelrestes Z substituiert sind und zusätzlich durch einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Sulfo, Chlor, Brom, niederes Alkyl und niederes Alkoxy substituiert sein können;

D' und D'' können zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen;

die eine Sulfogruppe im Disulfo-1-amino-8-hydroxy-naphthylen-Rest steht in 3- oder 4-Stellung dieses Naphthalinrestes;

Z ist eine Gruppe der Formel (2a), (2b), (2c), (2d), (2e) oder (2f)



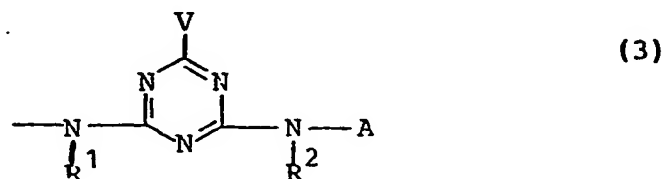


10 in welchen R eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen dar-
stellt und

X ein Chloratom, die Acetyloxy-, die Thiosulfato-, die
Phosphato- oder die Sulfatogruppe bedeutet;

Y ist ein Rest der Formel (3)

15



20

in welcher bedeuten:

R^1 ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von
1 bis 4 C-Atomen;

R^2 ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von
1 bis 4 C-Atomen, wobei

25

R^1 und R^2 zueinander gleiche oder voneinander verschie-
dene Bedeutungen besitzen können;

V ist das Chlor- oder Bromatom;

A ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von
1 bis 6 C-Atomen, die substituiert sein kann, oder
ist der Phenylrest, der durch Substituenten aus
der Gruppe Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor,
Brom, Carboxy, Sulfo, Carbamoyl und Sulfamoyl sub-
stituiert sein kann, oder ist ein Rest der For-
mel (4)

35

- B - Z (4)

in welcher bedeuten:

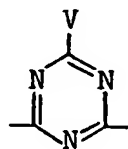
B ist der Phenylen- oder Naphthylenrest, die durch ein oder zwei Substituenten substituiert sein können, die aus der Menge, bestehend aus einer Sulfogruppe, einem Chloratom, einem oder zwei Methyl- oder Äthylgruppen und einer oder zwei Methoxy- oder Äthoxygruppen, ausgewählt sind,

Z besitzt die vorstehend genannte Bedeutung,

m ist die Zahl Null oder 1 und

n ist die Zahl 1 oder 2, wobei die Summe von (m + n) gleich 2 ist

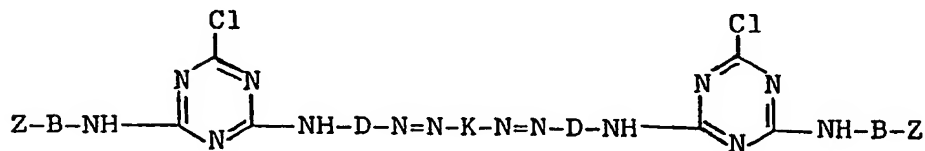
und in der Verbindung der Formel (1) zwingend mindestens zwei Reste enthalten sind, die aus den Resten der oben definierten Formeln (2a) bis (2f) und der nachstehenden Formel (5)



(5)

mit V der obengenannten Bedeutung ausgewählt sind.

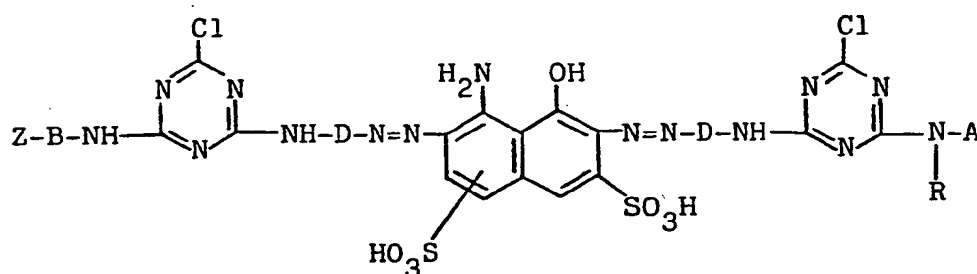
2. Verbindung nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



in welcher Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt, B der Phenylenrest ist, der durch eine Sulfogruppe oder durch eine Methylgruppe oder Methoxygruppe oder ein Chloratom oder zwei Methoxygruppen oder eine Methoxy- und eine Methylgruppe substituiert sein kann, wobei die beiden Formelreste B gleich oder verschieden voneinander sein können; D ist der Phenylenrest, der durch eine oder zwei Sulfogruppen oder eine Methoxygruppe, eine Methylgruppe oder ein Chloratom oder durch zwei

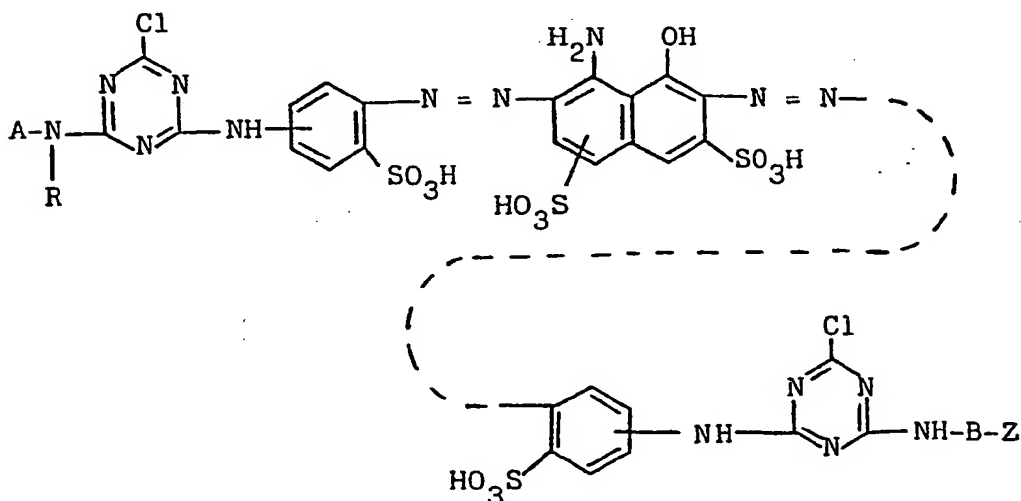
Methoxygruppen oder durch eine Methoxy- und eine Methyl-
gruppe substituiert sein kann, wobei die beiden Formel-
reste D gleich oder verschieden voneinander sein können,
und K den bivalenten Rest der als Kupplungskomponente
dienenden, doppel-ankuppelbaren 1-Amino-8-naphthol-3,6-
oder -4,6-disulfonsäure steht,
oder ein Salz davon.

3. Verbindung nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



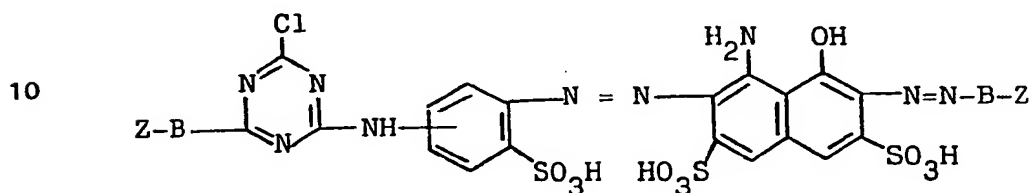
in welcher Z, B und D die in Anspruch 2 genannten Bedeu-
tungen haben und R ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-
oder Äthylgruppe ist sowie A eine Methyl- oder Äthyl-
gruppe, eine β -Hydroxyäthyl-, β -Sulfoäthyl-, Carboxy-
äthyl-, β -Sulfatoäthyl- oder Sulfophenyl-Gruppe bedeutet,
oder ein Salz davon.

4. Verbindung nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



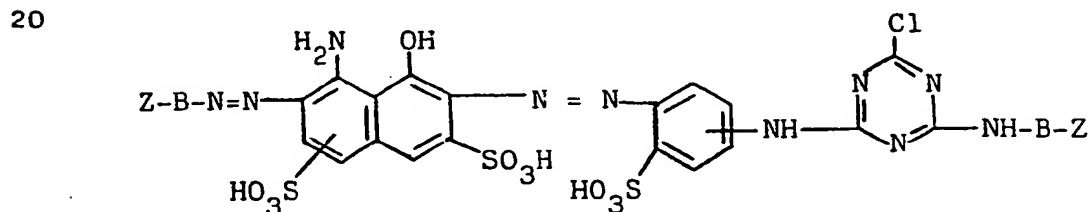
in welcher A, B, R und Z die in Anspruch 3 genannten Bedeutungen besitzen und worin die beiden freistehenden Aminobrücken in meta- oder para-Stellung zu den Azogruppen gebunden sind,
 5 oder ein Salz davon.

5. Verbindung nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



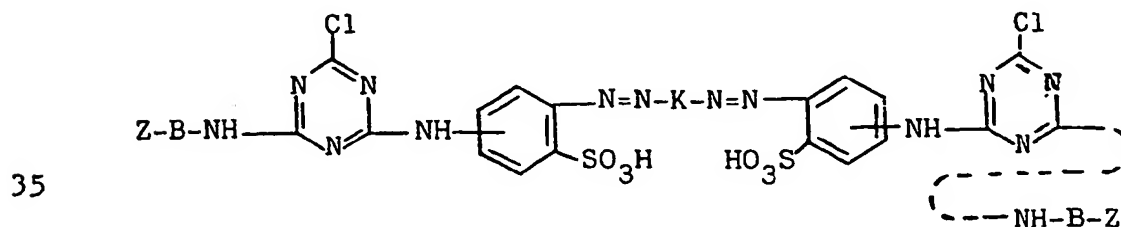
in welcher B und Z die in Anspruch 2 genannten Bedeutungen besitzen,
 15 oder ein Salz davon.

6. Verbindung nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



25 in welcher B und Z die in Anspruch 2 genannten Bedeutungen besitzen,
 oder ein Salz davon.

30 7. Verbindung nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel

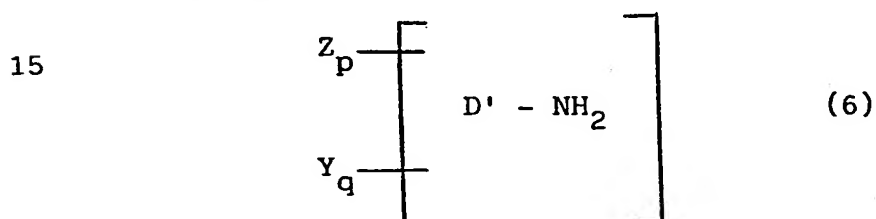


in welcher B, Z und K die in Anspruch 2 genannten Bedeu-

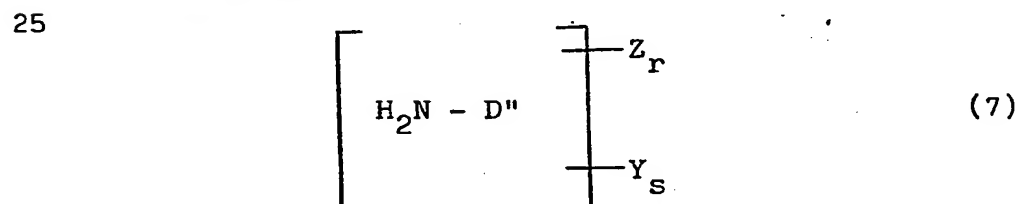
tungen besitzen,
oder ein Salz davon.

8. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, in welcher
5 Z für die β -Sulfatoäthylsulfonyl- oder die Vinylsulfonyl-Gruppe steht.

9. Verfahren zur Herstellung einer der in Anspruch 1 definierten Disazoverbindung der allgemeinen Formel (1),
10 dadurch gekennzeichnet, daß man in äquimolaren Mengen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure oder 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure mit einer Diazoniumverbindung eines Amins der allgemeinen Formel (6)



20 in welcher D', Z und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und p und q jedes für die Zahl Null oder 1 steht, und nachfolgend die gebildete Monoazoverbindung mit einer Diazoniumverbindung eines Amins der allgemeinen Formel (7)



30 in welcher D'', Z und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen und r und s jedes für die Zahl Null oder 1 steht, umgesetzt, wobei man die Amine der allgemeinen Formeln (6) und (7) so auswählt, daß die Summe von (p + q) gleich 1, die Summe von (r + s) gleich 1, die
35 Summe von (p + r) gleich Null oder 1 und die Summe von (q + s) gleich 1 oder 2 ist und die Diazokomponenten

der allgemeinen Formeln (6) und (7) gleich oder voneinander verschieden sein können.

10. Verwendung der Disazoverbindungen von Anspruch 1 als
5 Farbstoffe.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0048355

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 6753

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	DE - A - 2 740 152 (NIPPON KAYAKU K.K.) * Patentanspruch 1 * --	1,9,10	C 09 B 62/09 62/513 62/533 D 06 P 3/66 3/10
X	JP - A - 53 117 024 (NIPPON KAYAKU K.K.) * Ganzes Dokument * --	1,9,10	
X	RESEARCH DISCLOSURE, Dezember 1976, Industrial Opportunities Ltd. POGIEF; abstract 15209, Seite 6; Vants Hants GB "Dizazo reactive dyestuffs" * Seite 6, "abstract" 15209 * --	1,9,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7) C 09 B 62/533 62/527 62/523 62/513 62/507 62/503 62/453 62/447 62/443 62/44 62/09 62/08 62/04 62/03 ./.
P	EP - A - 0 031 099 (BASF) * Patentansprüche 1,2; Beispiel 19 und Tabelle 2; Beispiele 54,56,57,58,64 * -----	1,10	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O nichtschriftliche Offenbarung P Zwischenliteratur T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus andern Gründen angeführtes Dokument Δ Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	24-12-1981	GINESTET	

EPA form 1503.1 06.78

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 81 10 6753

-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der Maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C. 08 B 62/026 62/022 62/02 62/01 62/006 62/002

